

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2024.02.005

农田退水中氮磷与吡虫啉的光催化水循环 协同净化试验研究

胡诗瑶^{1,2}, 王沛芳^{1,2}, 胡 斌^{1,2}, 饶 磊³, 李丹丹⁴, 袁秋生^{1,2}

(1. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
3. 河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 210098; 4. 南京水利科学研究院水工水力学研究所, 江苏 南京 210029)

摘要: 为探究光催化和水循环协同净化氮磷和吡虫啉污染的效果, 设计了空白对照、水循环和光催化水循环 3 组生态浮床系统、6 个处理组对 2 种模拟农田退水(氮磷退水、氮磷和吡虫啉复合污染退水)进行了试验研究。试验结果表明: 水体循环能增强浮床系统对氮的去除效果, 7 d 后氮磷退水的水循环浮床水体中氨氮和硝氮去除率较空白对照浮床分别提升了 5.5% 和 27.1%; 增加光催化的净化技术可加快氨氮硝化, 氮磷退水的光催化水循环浮床水体中氨氮和硝氮去除率较空白对照浮床分别提升了 26.2% 和 20.3%; 吡虫啉会影响水循环浮床系统对氮磷的净化效果, TiO_2 光催化复合陶粒对吡虫啉有良好的氧化降解效果, 同时对氮磷和吡虫啉复合污染有显著净化效果; 氮磷和吡虫啉复合污染退水的光催化水循环浮床降解了 58.2% 的吡虫啉, 水体中氨氮、硝氮和磷酸盐去除率较未添加吡虫啉的水循环浮床分别提升了 72.4%、15.0% 和 14.8%。

关键词: 农田退水; 氮磷; 吡虫啉; 生态浮床; 光催化

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1000-1980(2024)02-0035-08

Experimental study on photocatalytic water-circulating synergistic purification of nitrogen, phosphorus and imidacloprid in receding water of farmland

HU Shiyao^{1,2}, WANG Peifang^{1,2}, HU Bin^{1,2}, RAO Lei³, LI Dandan⁴, YUAN Qiusheng^{1,2}

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development of Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China;

4. Hydraulic Engineering Department, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Abstract: To investigate the synergistic purification of photocatalysis and water recycling for nitrogen, phosphorus and imidacloprid pollution, three groups of ecological floating bed systems including the blank control, water circulation and photocatalytic water circulation, and six treatment groups were designed for the purification of two kinds of simulated water (nitrogen-phosphorus (NP) receding water and NP-imidacloprid complex polluted receding water). The experimental results showed that the water circulation enhanced the removal of nitrogen, and the removal rates of ammonia and nitrate nitrogen in the water of the water recirculating floating bed for the receding water purification of nitrogen and phosphorus increased by 5.5% and 27.1%, respectively, compared with the blank control floating bed after 7 d. The addition of photocatalytic purification technology could accelerate the nitrification of ammonia and nitrate nitrogen, and the removal rates of ammonia and nitrate nitrogen in the water of the water recirculating floating bed for the purification of nitrogen and phosphorus retreat water increased by 26.2% and 20.3%, respectively, compared with the blank control floating bed. Imidacloprid affected the purification efficiency of nitrogen and phosphorus in a water circulating floating bed. The TiO_2 composite photocatalytic ceramic pellets had a good oxidative degradation effect on imidacloprid and a significant purification effect on the compound pollution of nitrogen, phosphorus and imidacloprid. The photocatalytic water recirculation floating bed purified 58.2% of imidacloprid in the compound polluted return water, and the removal rates of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen and phosphate in the water body were increased by 72.4%, 15.0% and 14.8% respectively compared to the water recirculation floating bed without the

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07204003); 国家自然科学基金创新研究群体项目(51421006)

作者简介: 胡诗瑶(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事农田水生态修复研究。E-mail: hushiyao_1028@163.com

引用本文: 胡诗瑶, 王沛芳, 胡斌, 等. 农田退水中氮磷与吡虫啉的光催化水循环协同净化试验研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2024, 52(2): 35-42.

HU Shiyao, WANG Peifang, HU Bin, et al. Experimental study on photocatalytic water-circulating synergistic purification of nitrogen, phosphorus and imidacloprid in receding water of farmland[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2024, 52(2): 35-42.

addition of imidacloprid.

Key words: farmland receding water; nitrogen and phosphorus; imidacloprid; ecological floating beds; photocatalysis

随着农业产业的不断发展,大量化肥、农药的不合理使用导致农田退水中氮磷和农药等污染物浓度不断增大,已成为农业面源污染的主要来源^[1-2]。根据《第二次全国污染源普查公报》^[3],农田退水产生的总氮(TN)年排放量达71.95万t,总磷(TP)年排放量达7.6万t,分别占农业源排放量的51.2%和35.4%。新烟碱类农药吡虫啉由于毒性低、杀虫效果好的优势,广泛用于水稻、玉米等农作物的害虫防治^[4-6],由于其具有较高的亲水性,极易随农田退水迁移扩散^[7],已在全球各地区地表水中频繁检出,如加拿大东部地区农田退水中吡虫啉平均质量浓度为11.90 μg/L^[8],美国农业地区采集水样中吡虫啉平均质量浓度超过35 μg/L^[9]。另外,吡虫啉可在生物体内富集,并通过食物链对人类健康产生负面影响。因此,农田退水中氮磷和吡虫啉的复合污染问题亟待解决,但目前相关研究较少。

在农田退水进入湖泊、河流等自然水体前,高效去除退水中过量的氮磷和农药污染物是确保良好水质的关键^[10-11]。生态浮床是一项基于原位修复理念的水体修复技术,具有经济、高效、无二次污染的特点^[12]。采用菖蒲、美人蕉等水生植物组成的浮床系统可有效降低水体中氮磷质量浓度^[13],但仍存在水深条件的应用限制,如Pavlineri等^[14]不同水深生态浮床试验结果表明,生态浮床在高水位时污染物扩散不充分且浮床植物的根系无法有效接触全部水体,导致净化效果不佳。此外,吡虫啉等有机污染物可显著抑制植株的正常生长并影响氮磷净化效果^[15-16],而光催化技术凭借其绿色、效率高、氧化能力强等优势,在有机污染物去除领域展现出极大的应用潜力^[17],如姚廷郡^[18]制备的二氧化钛(TiO₂)基纳米复合光催化剂在两个太阳光强度的照射下持续反应30 min后,对吡虫啉去除效率高达100%。

本文将水循环生态浮床系统和光催化技术协同应用于农田退水中氮磷和吡虫啉复合污染物的去除,通过构建3组生态浮床系统来模拟农田退水中氮磷和吡虫啉的复合污染,以探究吡虫啉对浮床净化氮磷效果的影响以及水循环和光催化对浮床去除氮磷和吡虫啉复合污染物效果的影响,以为农田退水中氮磷与可溶性农药污染净化提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置与试验方法

采用304不锈钢材料搭建3组直径60 cm、高100 cm的生态浮床系统试验装置(图1),设置6个处理组,分别记为A、B、C、D、E、F,每组设置3个重复。生态浮床种植黄菖蒲,种植密度为100株/m²。

浮床系统分为3种:处理组A和D为空白对照浮床(仅放置浮床,图1(a));处理组B和E为水循环浮床(图1(b)),桶底部设置潜水泵抽水至装置上方,流量为0.1 L/min,多孔板孔径为2 mm,孔密度为125个/m²;处理组C和F为光催化水循环浮床(图1(c)),桶底部设置潜水泵抽水至装置上方光催化净化盒,流量为0.1 L/min,反应以60 W功率、365 nm波长紫外灯作为光源,垂直照射光催化材料,光催化材料采用粒径均匀的陶粒(6~8 mm)喷涂覆盖TiO₂光催化层制成。

参考王荣荣^[19]对农田退水的实地调查结果,配置相应氮磷质量浓度的试验用水模拟农田退水,使用葡萄糖、NH₄Cl、KNO₃、KH₂PO₄混合液作为污染物添加源,氮磷试验用水中总氮、氨氮、硝氮、磷酸盐质量浓度分别为20.00、12.00、8.00、1.50 mg/L。试验向6组装置中分别加入50 L模拟农田退水,A、B、C组仅添加氮磷退水,D、E、F组为氮磷与吡虫啉复合污染退水,即在A、B、C组基础上投加质量浓度为100 mg/L的吡虫啉溶液,调节初始质量浓度为35.00 μg/L^[9],各处理组进水污染物质量浓度如表1所示。生态浮床系统的运行时间为2022年5—6月,每个试验的运行期为7 d,试验期间的平均气温为28℃,平均水温为20℃。

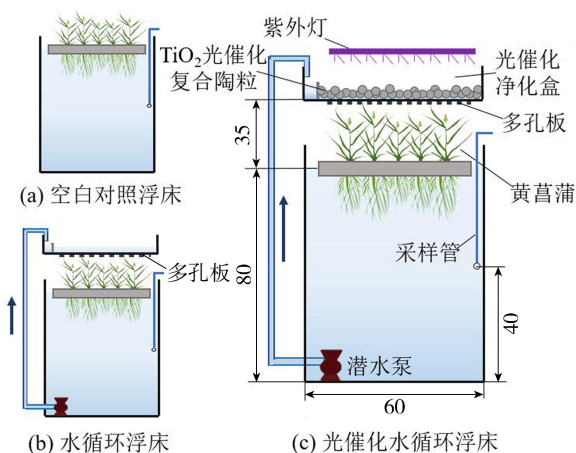


图1 试验装置示意图(单位:cm)

Fig.1 Schematic diagram of test device (unit: cm)

表 1 各处理组进水污染物质量浓度

Table 1 Mass concentration of pollutants in the influent water of each treatment group

处理组	浮床类型	氨氮/(mg/L)	硝氮/(mg/L)	总磷/(mg/L)	吡虫啉/(μg/L)
A	空白对照浮床	12.11±0.34	8.06±0.49	2.04±0.12	
B	水循环浮床	11.85±0.59	8.39±0.29	2.07±0.10	
C	光催化水循环浮床	12.39±0.54	8.35±0.24	1.96±0.14	
D	空白对照浮床	12.42±0.31	8.12±0.34	2.11±0.19	35.94±1.93
E	水循环浮床	12.29±0.66	7.95±0.71	1.97±0.21	34.87±1.66
F	光催化水循环浮床	11.58±0.28	8.19±0.36	2.07±0.13	36.15±1.64

1.2 指标测定

a. 采样方法和频次。浮床运行期间,每天测定 1 次理化指标和常规水质指标。理化指标包括水体温度、溶解氧、pH 值、盐度和氧化还原电位,使用便携式水质分析仪(哈希 HQ30D)现场测定。水样用 100 mL 聚氯乙 烯瓶盛装,取样后于 12 h 内完成处理和测定。

b. 氮磷质量浓度测定。水样用 0.45 μm 水系滤膜过滤后采用连续流动分析法^[20-21]对水体中的氨氮、硝氮和磷酸盐质量浓度进行测定。

c. 吡虫啉质量浓度测定。水样采集后经 0.22 μm 亲水 PTFE 滤膜过滤后,加入乙腈 1 : 1 稀释,利用超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(Waters ACQUITY UPLC Xevo TQ,美国 Waters 公司)测定吡虫啉质量浓度。色谱检测采用 ACQUITY BEH C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.7 μm,美国 Waters 公司),柱温为 40℃,进样体积为 10 μL,流动相 A 相为 0.1% 甲酸溶液、B 相为乙腈溶液,采用梯度洗脱法分离。质谱检测采用多反应离子监测仪(MRM),正离子电喷雾离子源(ESI+),离子源温度为 150℃;毛细管电压为 3.50 kV,脱溶剂温度为 500℃,脱溶剂气流速为 900 L/h,锥孔气流速为 50 L/h,碰撞气体流量为 0.1 mL/min。

1.3 数据分析

使用 Excel 2019 和 Origin2018 软件进行数据统计和绘图。运用 SPSS18.0 软件中的 Duncan 多重比较法对显著性差异进行两两比较,当 $p<0.05$ 时,认为结果具有显著性差异。

2 结果与分析

2.1 氮磷的去除效果和吡虫啉的影响

2.1.1 氮的去除效果

氮磷退水的 A、B、C 组水体中氨氮和硝氮的质量浓度动态变化和去除率如图 2 所示(图中不同小写字母表示相同时期不同处理组污染物去除率差异性显著($p<0.05$),下同)。A、B、C 组水体中氨氮平均去除率分别为 73.5%、79.0% 和 99.7%,硝氮平均去除率分别为 68.1%、95.2% 和 88.4%。浮床系统运行期间氨氮去除效果 C 组最好、B 组次之、A 组最差,硝氮去除效果 B 组最好、C 组次之、A 组最差。各处理组水体中氨氮质量浓度为 0.04 ~ 3.22 mg/L,硝氮质量浓度为 0.41 ~ 2.53 mg/L。此外,B、C 组水体中氨氮和硝氮去除率均比 A 组显著增大。B 组水体中氨氮和硝氮去除率分别高于 A 组 5.5% 和 27.1%,说明水体自循环使水体中污染物重新混合,促进了氮的去除。而 C 组水体中硝氮质量浓度变化与 A 和 B 组不同,呈先下降后上升再下降的趋势,表明光催化可能促进了氨氮的硝化过程,致使硝氮质量浓度在试验中期呈上升趋势。

2.1.2 磷的去除效果

氮磷退水的 A、B、C 组水体中磷酸盐的质量浓度动态变化和去除率如图 3 所示。A、B、C 组水体中磷酸盐平均去除率分别为 34.3%、33.7% 和 45.2%。浮床系统运行期间磷酸盐去除效果 C 组最好、A 组次之、B 组最差;A、B 组水体中磷酸盐质量浓度变化趋势相似,而 C 组在光催化作用下磷酸盐去除率相较于 A、B 组小幅度上升,且 C 组磷酸盐去除率比 A、B 组显著增大。

2.1.3 吡虫啉对氮磷去除的影响

B、E 组水体中氨氮、硝氮、磷酸盐质量浓度和去除率的动态变化如图 4 和图 5 所示。E 组水体中氨氮、硝氮、磷酸盐去除率分别为 27.3%、58.4% 和 4.0%,较未添加吡虫啉的 B 组分别下降了 51.7%、36.8% 和 30.3%。试验前期(第 1 天)添加吡虫啉的 E 组水体中的氨氮、硝氮及磷酸盐质量浓度与 B 组变化趋势相似,表明模拟农田退水在进入生态浮床系统初期,吡虫啉未对生态浮床系统产生显著影响。第 2 天 E 组水

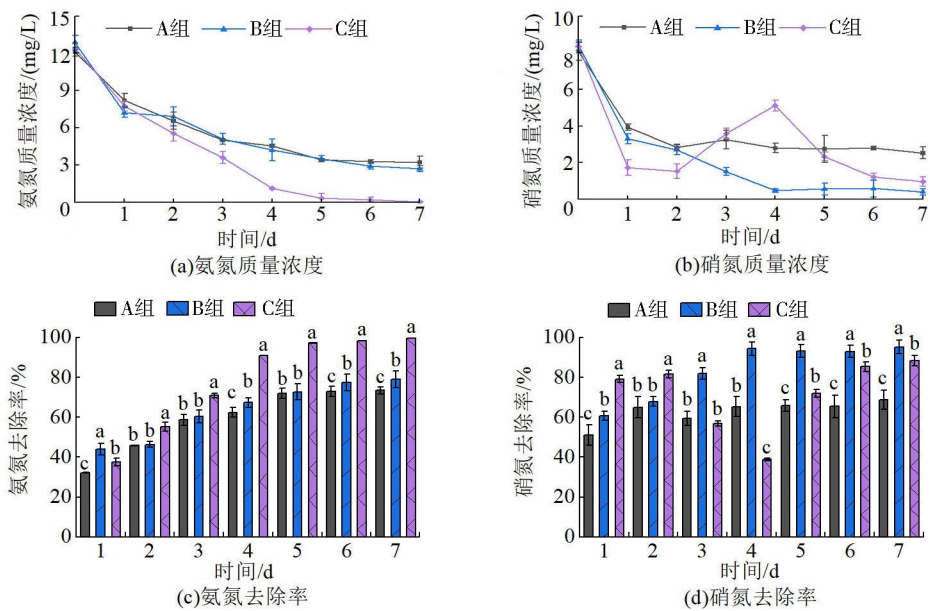


图 2 水体中氮质量浓度动态变化及去除率

Fig. 2 Changes of nitrogen mass concentration and removal rate from water bodies

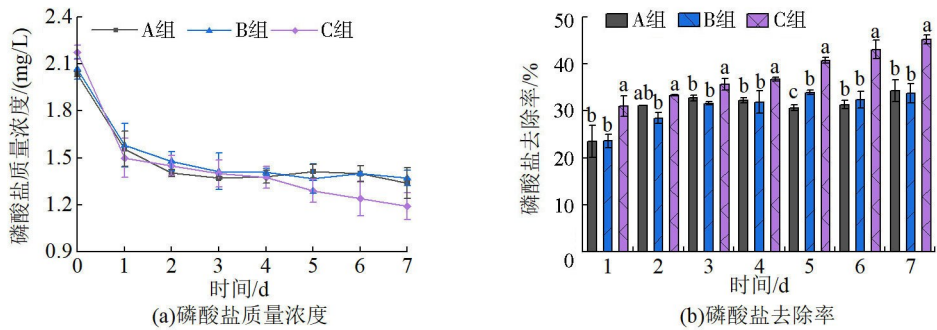


图 3 水体中磷酸盐质量浓度动态变化及去除率

Fig. 3 Changes of phosphate mass concentration and removal rate from water bodies

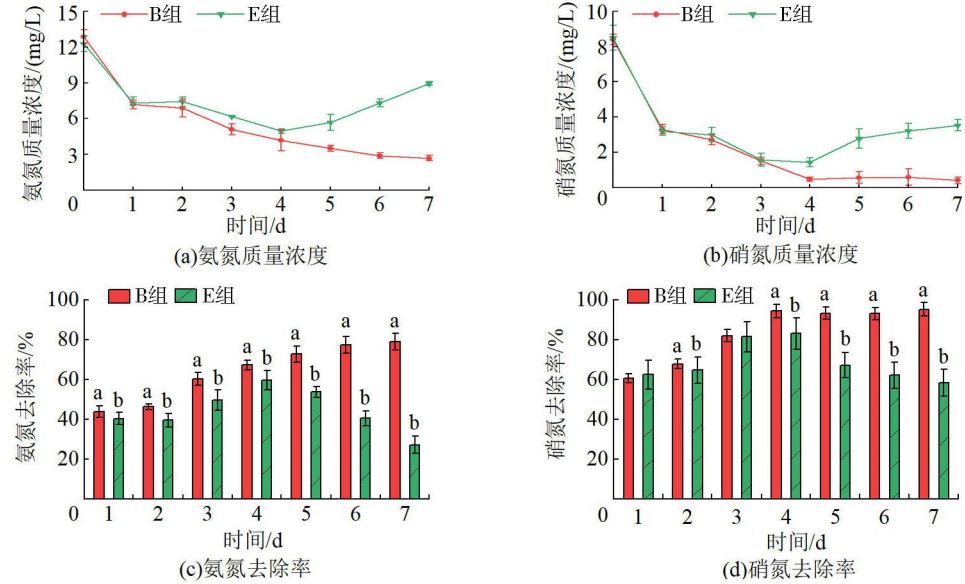


图 4 吡虫啉对水体中氮去除的影响

Fig. 4 Effect of imidacloprid on nitrogen removal from water bodies

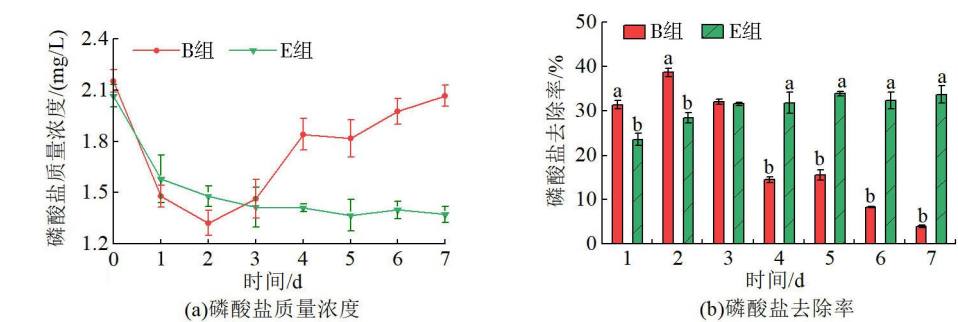


图 5 吡虫啉对水体中磷酸盐去除的影响

Fig.5 Effect of imidacloprid on phosphorus removal from water bodies

体中磷酸盐质量浓度开始显著上升,第 4 天氨氮和硝氮质量浓度显著上升,且 7 d 后 E 组氨氮、硝氮和磷酸盐去除率较 B 组显著降低,表明吡虫啉抑制了水循环浮床系统的净化功能。

2.2 光催化水循环对污染物协同去除的作用

2.2.1 光催化水循环对吡虫啉的去除效果

光催化对吡虫啉的去除效果如图 6 所示,D、E、F 组水体中吡虫啉质量浓度分别为 31.02、33.33、14.63 $\mu\text{g/L}$ 。F 组水体中吡虫啉去除率较 D 组和 E 组显著增大,E 组水体中吡虫啉去除率在第 1 天时持续升高,最高值达 33.8%,随后迅速下降;D 组水体中吡虫啉去除率在前 3 天持续升高,其最高值达 38.4%,随后迅速下降,表明浮床植物吸收的吡虫啉重新释放进入水体中。而在 F 组水体中吡虫啉去除率为 58.2%,7 d 内呈持续上升趋势,表明 TiO_2 光催化复合陶粒对吡虫啉有良好的去除效果。

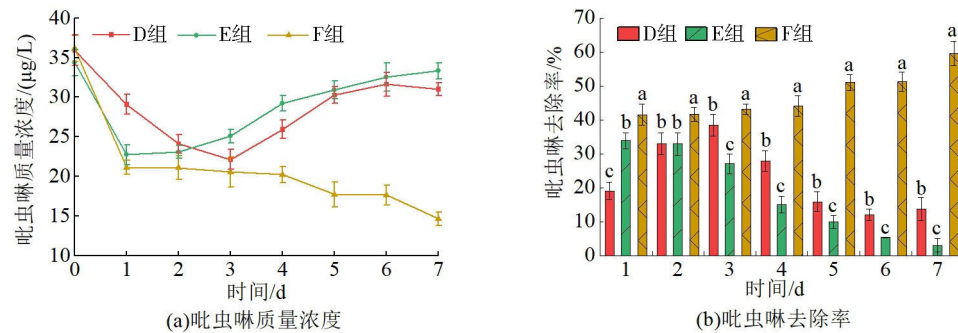


图 6 光催化水循环对水体中吡虫啉去除的影响

Fig.6 Effect of photocatalytic water recycling on the removal of imidacloprid from water bodies

2.2.2 光催化水循环对氮磷的去除效果

添加吡虫啉的水循环浮床(E 组)和光催化水循环浮床(F 组)水体中污染物质量浓度变化如图 7 所示。经 7 d 处理后,F 组水体中氨氮、硝氮和磷酸盐去除率分别为 99.7%、73.4% 和 18.8%,较 E 组分别提升了 72.4%、15.0% 和 14.8%。F 组水体中氨氮质量浓度呈持续下降的趋势,至第 6 天时下降至 0.23 mg/L 的低

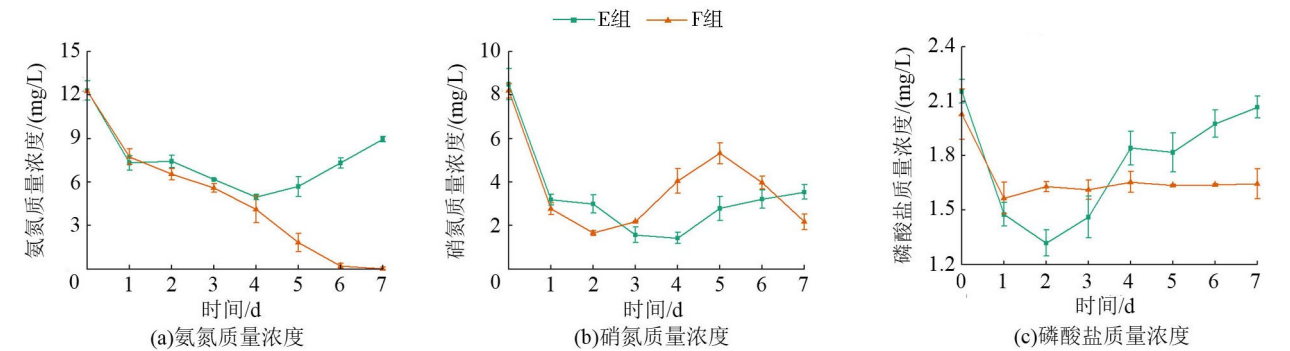


图 7 光催化水循环对水体中氮磷去除的影响

Fig.7 Effect of photocatalytic water recycling on the removal of nitrogen and phosphorus from water bodies

点,并未见重新释放;硝氮质量浓度变化与氨氮不同,呈先下降上升再下降的趋势,这可能是由于光催化促进了氨氮的硝化反应。磷酸盐质量浓度在试验初期迅速下降后维持不变。

3 讨 论

3.1 吡虫啉对生态浮床系统的影响

植物吸收是生态浮床系统中氮和有机物去除的主要途径。本文试验中,不同条件的生态浮床对氮磷仍有较高的去除率和较为稳定的去除效果。试验前期高质量浓度氮磷掩盖了吡虫啉对植物的部分毒性,添加吡虫啉的处理组第 1 天的氮磷质量浓度下降趋势与未添加吡虫啉组相似,Pang 等^[22]的研究表明,在模拟富营养水体中,植物的营养富集行为使吡虫啉随营养盐一起成为微生物的“营养源”而被共同吸收降解。但添加吡虫啉的处理组氮磷质量浓度在试验后期明显增大,这是由于吡虫啉的存在对植物生长产生了负面影响,影响了植物对氮磷营养盐的吸收。①吡虫啉胁迫了植物的生长活性,刘娜^[16]研究表明,吡虫啉可显著抑制植株净光合速率和叶绿素含量,从而影响植株的正常生长;Turk 等^[23]研究发现吡虫啉胁迫阻止了植株对钾、磷、硫等大量元素和镁、铁、铜、锰、锌等微量元素的吸收,对植株生长及植物营养均有不利影响。②吡虫啉会对植物抗氧化功能产生干扰,王雪^[24]在对叶用莴苣的胁迫研究中发现,随着施用吡虫啉次数的增多,高质量浓度吡虫啉造成叶片中总黄酮含量降低,自由基含量显著增大,抗氧化能力降低;杨璐嘉^[25]也发现吡虫啉对油菜幼苗 SOD、CAT、POD 活性也有明显抑制作用,表明吡虫啉会对植物抗氧化功能产生干扰。③吡虫啉胁迫作用下植株中硝酸还原酶、亚硝酸还原酶、谷氨酰胺合酶和谷氨酸合酶等氮代谢酶基因表达以及氮吸收基因的转录水平受到抑制,相关酶活性显著降低,从而对硝酸盐还原过程和氮的同化产生抑制作用^[12,26]。

此外,吡虫啉对微生物具有生物毒性^[27-28],还会通过影响植物根系微生物群落间接影响植物生长。有研究发现吡虫啉会显著影响水生生态系统的稳定性,对多种水生生物具有亚致死作用^[29-31];Merga 等^[32]发现当水生生态系统中吡虫啉的质量浓度为 30 μg/L 时,植物根系发育迟缓,这是由于吡虫啉对生物和微生物的毒性效应,导致植物根系承受更高的吡虫啉吸收和降解压力,对植物产生了间接的负面影响。

3.2 光催化去除污染物的作用机制

光催化水循环浮床有两方面作用。一方面是运用光催化技术显著减轻了吡虫啉对植物的毒性作用。添加吡虫啉的水循环浮床(E 组)水体中吡虫啉去除率在第 1 天持续升高,随后迅速下降,去除率变化表明水体自循环加剧了吡虫啉的扩散,从而抑制浮床系统对吡虫啉的去除。而在光催化水循环浮床(F 组)水体中吡虫啉去除率在 7 d 内呈持续上升趋势,表明在光催化作用下吡虫啉具有良好的降解性能^[33-35]。已有的大量研究表明,粉末 TiO₂ 对吡虫啉有良好的光催化降解性能^[36-38];紫外光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 and OH⁻ 作用产生 ·OH;水中氧气可俘获电子生成超氧自由基(·O₂⁻),生成的自由基可将吡虫啉氧化降解。本文试验结果表明,使用 TiO₂ 喷涂覆盖陶粒制成的光催化颗粒对低质量浓度的吡虫啉水溶液也取得显著降解效果,可以应用于缓解水体中吡虫啉对浮床植物净化氮磷的负面影响。

另一方面是光催化提高了氨氮的硝化效率。F 组水体中的氮磷质量浓度变化趋势与 E 组不同,F 组水体中氨氮浓度持续下降,而硝氮质量浓度变化呈先下降后上升再下降的趋势,表明二者中含氮污染物的去除途径有所差异。吸附污染物的 TiO₂ 光催化复合陶粒在紫外光照射下发生氧化反应,产生强氧化性的羟基自由基 ·OH,NH₄⁺ 可以经光催化生成中间体 HONH₂,再转化为 NO₃⁻^[39-40]。在 F 组水体中,光催化协同对磷酸盐的去除有缓解作用,但未见显著下降趋势,原因为光催化无法打破磷碳键^[41],磷酸盐的去除主要依靠试验初期 TiO₂ 光催化复合陶粒和浮床植物的吸附固定来完成,且由于水体中吡虫啉质量浓度降低,系统所受胁迫随之减轻,浮床系统未受影响,因而未出现 E 组水体中磷酸盐重新释放的问题。本文试验中,光催化技术加快了氨氮的硝化过程,使水体中的氮主要以硝氮形式存在,进而协同浮床植物增强了系统对氮的去除效果。

4 结 论

a. 7 d 后氮磷退水的水循环浮床(B 组)水体中氨氮、硝氮和磷酸盐去除率分别为 79.0%、95.2% 和 33.7%,较空白对照浮床(A 组)分别上升了 5.6%、26.6% 和 0.6%,水循环使水体中污染物充分扩散,增强了系统对氮的去除效果;氮磷退水的光催化水循环浮床(C 组)水体中氨氮、硝氮和磷酸盐去除率分别为

99.7%、88.4%和45.2%,较空白对照浮床分别上升了26.2%、20.3%和10.9%,光催化技术加快了氨氮的硝化过程,提升了系统对氮去除的效率。

b. 7 d 后氮磷和吡虫啉复合污染退水的水循环浮床(E 组)水体中氨氮、硝氮和磷酸盐去除率分别为27.3%、58.4%和4.0%,吡虫啉抑制了水循环浮床系统的净化功能。吡虫啉对生态浮床的影响主要体现在试验后期(第4~7天)水体中的氮磷质量浓度增大,可能是由于吡虫啉对植物生长的毒性作用导致被吸收的氮磷重新释放进入水体中。

c. TiO₂ 光催化复合陶粒对吡虫啉有良好的降解性能,光催化协同降解了58.2%的吡虫啉,且加快了氨氮的硝化,增强了浮床系统对氮的净化能力。经7 d 处理后,氮磷和吡虫啉复合污染退水的光催化水循环浮床(F 组)水体中氨氮、硝氮和磷酸盐去除率分别为99.7%、73.4%和18.8%,较水循环浮床(E 组)分别提升了72.4%、15.0%和14.8%。

参考文献:

[1] LYKOGIANNI M,BEMPELOU E,KARAMAOUNA F,et al. Do pesticides promote or hinder sustainability in agriculture? The challenge of sustainable use of pesticides in modern agriculture[J]. Science of the Total Environment,2021,795:148625.

[2] 韩煜娜,左德鹏,王国庆,等. 变化环境下青藏高原陆地水储量演变格局及归因[J]. 水资源保护,2023,39(2):199-207. (HAN Yu' na,ZUO Depeng,WANG Guoqing,et al. Evolution pattern and attribution analysis of terrestrial water storage in Tibetan Plateau under changing environment[J]. Water Resources Protection,2023,39(2):199-207. (in Chinese))

[3] ROCHA C M, LASTRE-ACOSTA A M, PARIZI M P S, et al. Environmental photochemical fate of pesticides ametryn and imidacloprid in surface water (Paranapanema River, São Paulo, Brazil) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022,29(28):42290-42304.

[4] BATIKIAN C M, LU A, WATANABE K, et al. Temporal pattern in levels of the neonicotinoid insecticide, imidacloprid, in an urban stream[J]. Chemosphere,2019,223:83-90.

[5] HASHIMOTO F,TAKANASHI H,NAKAJIMA T,et al. Occurrence of imidacloprid and its transformation product (imidacloprid-nitroguanidine) in rivers during an irrigating and soil puddling duration[J]. Microchemical Journal,2020,153:104496.

[6] ZUBAIRI N A A, TAKAIJUDIN H, GHANI A A, et al. Assessment of imidacloprid removal from agricultural runoff by the bioretention treatment train system[J]. Environmental Advancesr,2022,7:100156.

[7] UMON K A,RITIKA A K,PEETERS E T H M,et al. Effects of imidacloprid on the ecology of sub-tropical freshwater microcosms [J]. Environmental Pollution, 2018,236:432-441.

[8] 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 and Toxicology,2012,88(3):316-321.

[9] INDGREN J. Neonicotinoid pesticide and nitrate removal in floating treatment wetlands[D]. Lincoln:University of Nebraska, 2020.

[10] 王沛芳,娄明月,钱进,等. 农田退水净污湿地对污染物的净化效果及机理分析[J]. 水资源保护,2020,36(5):1-10. (WANG Peifang,LOU Mingyue,QIAN Jin,et al. Analysis of purification effect and mechanism of pollutant by the farmland drainage wetland[J]. Water Resources Protection,2020,36(5):1-10. (in Chinese))

[11] 王沛芳,钱进,胡斌,等. 农田灌溉水循环利用系统构建方法[J]. 河海大学学报(自然科学版),2022,50(4):7-12. (WANG Peifang,QIAN Jin,HU Bin,et al. Construction method of irrigation water recycling system of farmland[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences),2022,50(4):7-12. (in Chinese))

[12] NANDY S,KALRA D,KAPLEY A. Designing efficient floating bed options for the treatment of eutrophic water[J]. AQUA:Water Infrastructure,Ecosystems and Society,2022,71(12):1332-1343.

[13] 王伟亚,张静,侯红勋,等. 2 种不同根系类型植物脱氮除磷对比研究[J]. 环境保护科学,2022,48(6):110-115. (WANG Weiya,ZHANG Jing,HOU Hongxun,et al. Research on nitrogen and phosphorus removal by two plants with different root systems [J]. Environmental Protection Science,2022,48(6):110-115. (in Chinese))

[14] PAVLINERI N,SKOULIKIDIS N T,TSIHRINTZIS V A. Constructed floating wetlands:a review of research,design,operation and management aspects,and data meta-analysis[J]. Chemical Engineering Journal,2017,308:1120-1132.

[15] 王沛芳,张艺璇,董跃,等. 邻苯二甲酸二丁酯对电话性生物膜性能影响及机制[J]. 河海大学学报(自然科学版),2021,49(2):113-120. (WANG Peifang,ZHANG Yixuan,DONG Yue,et al. Effect and mechanism of dibutyl phthalate on performance of electroactive biofilm[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences),2021,49(2):113-120. (in Chinese))

[16] 刘娜. 外源褪黑素缓解黄瓜幼苗吡虫啉胁迫的生理和分子机制[D]. 兰州:甘肃农业大学,2021.

- [17] 戴菡萱,刘颖,丁珊珊,等.光催化降解水环境中多环芳烃的研究进展[J].水资源保护,2018,34(5):63-68. (DAI Yuxuan, LIU Ying, DING Shanshan, et al. Research progress on photocatalytic degradation of PAHs in water environment[J]. Water Resources Protection, 2018, 34(5): 63-68. (in Chinese))
- [18] 姚廷郡.磁性纳米材料光催化降解水环境中新型农药微污染物性能研究[D].西安:西安建筑科技大学,2022.
- [19] 王荣荣.效益农业尾水的稻田利用模拟研究[D].杭州:浙江大学,2019.
- [20] 孙一鸣.连续流动分析法测定地表水中的总磷研究[J].仪器仪表与分析监测,2020(4):33-36. (SUN Yiming. Detect total phosphorus in surface water by continuous flow analysis system[J]. Instrumentation Analysis Monitoring, 2020(4): 33-36. (in Chinese))
- [21] 高琰,叶林安,任敏,等.连续流动分析法测定淡水中亚硝酸盐、硝酸盐和氨氮实验研究[J].绿色科技,2022,24(16):95-98. (GAO Yan, YE Linan, REN Min, et al. Determination of nitrite, nitrate and ammonia nitrogen in fresh water by continuous flow analysis[J]. Journal of Green Science and Technology, 2022, 24(16): 95-98. (in Chinese))
- [22] PANG Shimei, LIN Ziqiu, ZHANG Wenping, et al. Insights into the microbial degradation and biochemical mechanisms of neonicotinoids[J]. Frontiers in Microbiology, 2020, 11:00868.
- [23] TURK H, ERDAL S. Melatonin alleviates cold-induced oxidative damage in maize seedlings by up-regulating mineral elements and enhancing antioxidant activity[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2015, 178(3):433-439.
- [24] 王雪.两种杀虫剂对叶用莴苣抗氧化性的影响[D].重庆:西南大学,2016.
- [25] 杨璐嘉.吡虫啉和甲基硫菌灵对油菜和光叶紫花苜蓿的生理胁迫研究[D].昆明:云南农业大学,2016.
- [26] LIANG Bowen, MA Changqing, ZHANG Zhijun, et al. Long-term exogenous application of melatonin improves nutrient uptake fluxes in apple plants under moderate drought stress[J]. Environmental and Experimental Botany, 2018, 155:650-661.
- [27] PAQUET-WALSH A, BERTOLO A, LANDRY C, et al. Interactive effects of neonicotinoids and natural ultraviolet radiation on yellow perch (*Perca flavescens*) larvae[J]. Science of the Total Environment, 2019, 685:690-701.
- [28] VIEIRA C E D, PÉREZ M R, ACAYABA R D, et al. DNA damage and oxidative stress induced by imidacloprid exposure in different tissues of the Neotropical fish *Prochilodus lineatus* [J]. Chemosphere, 2018, 195:125-134.
- [29] VIGNET C, CAPPELLO T, FU Qiuguo, et al. Imidacloprid induces adverse effects on fish early life stages that are more severe in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) than in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Chemosphere, 2019, 225:470-478.
- [30] AL-BADRAN A A, FUJIWARA M, MORA M A. Effects of insecticides, fipronil and imidacloprid, on the growth, survival, and behavior of brown shrimp *Farfantepenaeus aztecus* [J]. PloS one, 2019, 14(10):e0223641.
- [31] LUKASZEWICZ G, ITURBURU F G, GARANZINI D S, et al. Imidacloprid modifies the mitotic kinetics and causes both aneugenic and clastogenic effects in the macrophyte *Bidens laevis* L. [J]. Heliyon, 2019, 5(7):e02118.
- [32] MERGA L B, VAN DEN BRINK P J. Ecological effects of imidacloprid on a tropical freshwater ecosystem and subsequent recovery dynamics[J]. Science of the Total Environment, 2021, 784:147167.
- [33] SOLTANI-NEZHAD F, SALJOOQI A, SHAMSPUR T, et al. Photocatalytic degradation of imidacloprid using GO/Fe₃O₄/TiO₂-NiO under visible radiation; optimization by response level method[J]. Polyhedron, 2019, 165:188-196.
- [34] YARI K, SEIDMOHAMMADI A, KHAZAEI M, et al. A comparative study for the removal of imidacloprid insecticide from water by chemical-less UVC, UVC/TiO₂ and UVC/ZnO processes[J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2019, 17(1):337-351.
- [35] KOBKEATTHAWIN T, TRAKULMUTUTA J, AMORNSAKCHAI T, et al. Identification of active species in photodegradation of aqueous imidacloprid over g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites[J]. Catalysts, 2022, 12(2):120.
- [36] ČIŽMAR T, PANŽIĆ I, CAPAN I, et al. Nanostructured TiO₂ photocatalyst modified with Cu for improved imidacloprid degradation[J]. Applied Surface Science, 2021, 569:151026.
- [37] ANDRONIC L, VLADESCU A, ENESCA A. Synthesis, characterisation, photocatalytic activity, and aquatic toxicity evaluation of TiO₂ nanoparticles[J]. Nanomaterials, 2021, 11(12):3197.
- [38] BABIĆ K, TOMAŠIĆ V, GRČIĆ I, et al. The removal of neonicotinoid insecticide imidacloprid in an annular photoreactor[J]. Environmental Engineering-Inženjerstvo Okoliša, 2020, 7(2):63-69.
- [39] YE Jie, LIU Shouqing, LIU Wenxiao, et al. Photocatalytic simultaneous removal of nitrite and ammonia via a zinc ferrite/activated carbon hybrid catalyst under UV-visible irradiation[J]. ACS Omega, 2019, 4(4):6411-6420.
- [40] FENG Jianpei, ZHANG Xiaolei, ZHANG Guan, et al. Improved photocatalytic conversion of high-concentration ammonia in water by low-cost Cu/TiO₂ and its mechanism study[J]. Chemosphere, 2021, 274:129689.
- [41] 阿锡他.光催化和均相沉淀复合技术处理有机磷废水[D].杭州:浙江大学,2018.