

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲锋,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制

胡倩¹, 阳海^{1,2*}, 石妮^{1,2}, 胡乐天¹, 易兵¹

(1. 湖南工程学院, 化学化工学院, 生态纺织材料及染整新技术湖南省高校重点实验室, 湘潭 411104; 2. 湘潭大学化工学院, 湘潭 411105)

摘要: 利用光催化技术探讨了烟碱类杀虫剂噻虫胺在水体环境中降解的可行性, 不同催化剂浓度、反应温度、底物浓度、溶液初始 pH 值和不同阴阳离子等因素对其光催化降解动力学的影响, 及其初步的光催化降解机制。结果表明噻虫胺的光催化降解符合 L-H 动力模型, 其降解假一级动力学速率常数为 0.0506 min^{-1} 。当催化剂用量 (TiO_2) 为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 噻虫胺的光催化降解速率最大; 高温和较低的底物浓度有利于噻虫胺的光催化降解; 溶液的初始 pH 值为 5 时噻虫胺的降解速率最大, 强酸和强碱均不利于其光催化降解。而无机阴、阳离子对噻虫胺降解均有明显的抑制作用。最后, 通过 GC/MS 对噻虫胺光催化降解中间产物进行了初步鉴定, 研究发现在活性物种的作用下噻虫胺降解途径主要有母体化合物的羟基化, 硝基胍基团中 N—N 的断裂, 以及连接硝基胍和噻唑环的 C—N 键的裂解等。

关键词: 噻虫胺; 光催化; 活性氧物种; 降解动力学; TiO_2 ; 机制

中图分类号: X131; X786 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3524-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.034

Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin

HU Qian¹, YANG Hai^{1,2*}, SHI Ni^{1,2}, HU Le-tian¹, YI Bing¹

(1. Key Laboratory of Ecological Textile Material & Novel Dyeing and Finishing Technology, Hunan Provincial Education Department, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China; 2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Clothianidin was selected as a model compound for kinetics and mechanistic investigation of the photocatalytic degradation of nicotine insecticides. We assessed the feasibility of the degradation process, and systematically explored the effects of catalyst amount, reaction temperature, substrate concentration, initial solution pH value, and the presence of inorganic anions and cations on the reaction. The results revealed a Langmuir-Hinshelwood interaction of pseudo-first-order kinetics, showing a rate constant of 0.0506 min^{-1} . The photocatalytic degradation rate was the highest when the amount of catalyst (TiO_2) was $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. It was observed that an increase of reaction temperature or lowering of substrate concentration was beneficial to clothianidin degradation. Additionally, the initial pH value of the solution had an obvious effect on the degradation process. Strong acid and alkali were not conducive and the degradation rate constant was the largest at $\text{pH} = 5$. Furthermore, most of the inorganic anions and cations significantly hindered the degradation of clothianidin. Finally, the degradation intermediates were identified by GC/MS, and the reaction pathways at the initial stage of the photocatalytic process were proposed: hydroxylation of parent compound, cleavage of N—N bond in the nitroguanidine group, and cleavage of the C—N bond connected to the nitroguanidine and thiazole rings.

Key words: clothianidin; photocatalytic; reactive oxygen species (ROS); degradation kinetics; TiO_2 ; mechanism

噻虫胺是由武田和拜耳公司 1996 年共同开发的一种新型烟碱类杀虫剂^[1,2], 它可以通过抑制昆虫体内乙酰胆碱酯酶的活性来阻断昆虫神经的传导, 从而导致害虫个体死亡。其结构式如图 1 所示。由于具备杀虫谱广、触杀、胃毒和内吸性等特点, 已被广泛应用于防治水稻、果树、棉花、茶叶、草皮和观赏植物等作物上的半翅目、鞘翅目和某些鳞翅目等害虫^[3,4]。虽然噻虫胺杀虫剂毒性较低, 但是其在水体环境中残留时间长, 代谢途径复杂, 对农产品及环境的安全性问题仍不容忽视^[5~8]。例如由于涉及对蜜蜂的危害^[9], 美国环保署与加利福尼亚州和加拿大的监管部门合作于 2011 年 12 月对噻虫胺

进行登记评估^[10]。近年来科研工作者主要集中在吡虫啉^[11]、噻虫嗪^[7]、噻虫酮^[12]等烟碱类杀虫剂的水解研究, 以及噻虫胺对动植物的毒害作用^[13~16], 生物体内的代谢机制^[17,18], 残留检查方法^[19~22]等方面。然而对噻虫胺杀虫剂在水体环境中降解, 特别是在不同条件下降解动力学差异及其可能的转化途径却鲜见报道^[23]。

收稿日期: 2016-03-14; 修订日期: 2016-04-14

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2015JJ3056); 湖南省教育厅创新平台项目(14K030, 15K030); 国家自然科学基金项目(21207034)

作者简介: 胡倩(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纺织化学与染整工程, E-mail: qianhu151@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yanghai1001@163.com

深度氧化技术是利用一系列氧化性极强的 ROSs, 如羟基自由基、硫酸根自由基等, 氧化分解有机污染物的一种新型氧化技术^[24]. 而光催化技术则是典型的深度氧化技术之一, 其产生的羟基自由基的氧化还原电位高达 2.8 V, 能够对大多数有机污染物无选择性地矿化降解, 并且人们可以利用光催化技术探索水体环境有机污染物在 ROSs 作用下的降解动力学及其转化机制^[25].

因此, 本文选取烟碱类杀虫剂中的噻虫胺为研究对象, 利用光催化技术系统地研究不同因素对噻虫胺光催化降解动力学的影响, 同时借助 GC/MS 等色谱分离手段对降解中间产物进行了检测, 并分析了噻虫胺在光催化作用下可能的降解途径, 以期与实际水体环境中噻虫胺的转化、归趋和光催化降解提供详细的理论和实验依据.

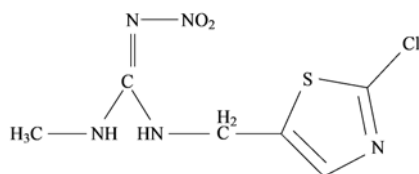


图 1 噻虫胺结构式

Fig. 1 Chemical structure of Clothianidin

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

光催化反应仪 (BL-GHX-V, 上海比朗仪器有限公司) 配备主波长 365 nm, 光反应器中心光强 $1.72 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 功率 300 W 的高压汞灯为光源; 反应器为 150 mL 双层夹空派克玻璃器皿, 光源与反应器的距离为 15 cm; 高效液相色谱 (CoMetro 6000); PHS-3B 精密酸度计 (上海雷磁仪器厂); 噻虫胺 (纯度 $\geq 97.9\%$, 湖南化工研究院提供); 盐酸、氢氧化钠、异丙醇、各硫酸根盐、各钾盐均为 AR 级 (国药集团化学试剂有限公司); 甲醇和乙腈为 GR 级; 光催化剂 TiO_2 (Degussa P25); 纯净水 (Millipore Milli-Q 系统, 内置主波长 172 nm 的灯光以保持 TOC 的总含量 $\leq 13 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

1.2 光催化实验

噻虫胺水溶液的浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光催化反应器为 150 mL 双层夹空派克玻璃器皿. 紫外光源 300 W 汞灯下与反应器平行放置. 实验中通过循环水冷却保持反应器恒温在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. 在搅拌下, 向 100 mL 噻虫胺的水溶液中加入一定量的催化剂 P-25 TiO_2 粉末, 搅拌制得反应悬浮液. 再开灯反应

之前, 使反应悬浮液在均匀搅拌条件下暗吸附 30 min 以达到吸附-脱附平衡. 当打开汞灯时开始计时, 每隔一定时间取出少量悬浮液, 过 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜, 得样品用于 HPLC 分析.

用高效液相色谱分析完, 如果噻虫胺在 1 h 处的降解率达到做 GC/MS 的要求, 则按上述方法同等条件下反应 1 h, 然后用乙酸乙酯 (EA)/二氯甲烷萃取 (DCM), 萃取 3 次, 每次 50 mL, 然后合并有机相, 用无水硫酸钠干燥过夜, 过滤, 用旋转蒸发器脱溶, 脱溶完后, 用移液枪移取 1 mL EA 或者 DCM 反复洗脱溶瓶, 然后用移液枪移至细胞瓶内, 最后用 GC/MS 气相质谱联用仪对降解中间产物进行分析.

1.3 分析方法

噻虫胺的光催化降解动力学分析是在 Cometro 6000 系列的 HPLC (kromasil C18, $250 \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) 上完成, 流动相 A (甲醇): B (H_2O) = 70:30 (体积比), 柱温为 26°C , 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量为 $20 \mu\text{L}$, 检测器波长为 265 nm. 噻虫胺的光催化降解产物的分析是在日本岛津公司 GCMS-QP2010 气质联用仪上进行, 分析条件如下: 色谱柱为 HP-5MS $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$; 温度条件是进样口 260°C , 连接杆 260°C , 离子源 200°C ; 柱温条件是 60°C 保持 2 min, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 200°C 保持 1 min, 再以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 275°C , 保持 10 min; 载气为 He 气, 总流量 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比 1:50; 离子源为 70 eV 的 EI 源; 在正离子模式下对 m/z 范围为 50 ~ 600 进行全扫; AOC-201 自动注射器进样, 进样量为 $1.0 \mu\text{L}$. 最后通过比对标准谱库 NIST 从而确定降解中间产物的结构式.

2 结果与讨论

2.1 不同条件下噻虫胺降解可行性研究

首先固定高压汞灯为光源, 探索了 UV、 TiO_2 、UV/ TiO_2 、UV/ H_2O_2 、UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ 等 5 种体系下噻虫胺的降解情况, 结果如图 2 所示. 当底物浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下, 噻虫胺在 5 种体系下降解效果差异明显, 其去除率大小分别按照如下顺序排列: $\text{UV} < \text{TiO}_2 < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{TiO}_2$. 光照和暗吸附对噻虫胺的去除作用都不大, 反应 90 min 噻虫胺的去除率分别为 15% 和 17%, 并且暗吸附 40 min 左右, 噻虫胺达到了吸附脱附平衡. UV/ H_2O_2 和 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ 两种深度氧化体系下噻虫胺的降解率

则分别为 57% 和 47%, 而同样的反应时间 UV/TiO₂ 体系下噻虫胺降解效果最为明显, 在 90 min 基本降解完全. 进一步运用 L-H 的简化方程式 $-dc/dt = k_1c$ 对噻虫胺的光催化降解过程进行模拟, 其中 k_1

为假一级动力学常数, c 为噻虫胺溶液的浓度, 然后根据 $-\ln(c/c_0)$ 对时间作图, 得出噻虫胺的光催化降解符合假一级动力学, 其动力学常数 k_1 为 0.0506 min^{-1} , 半衰期为 13.9 min .

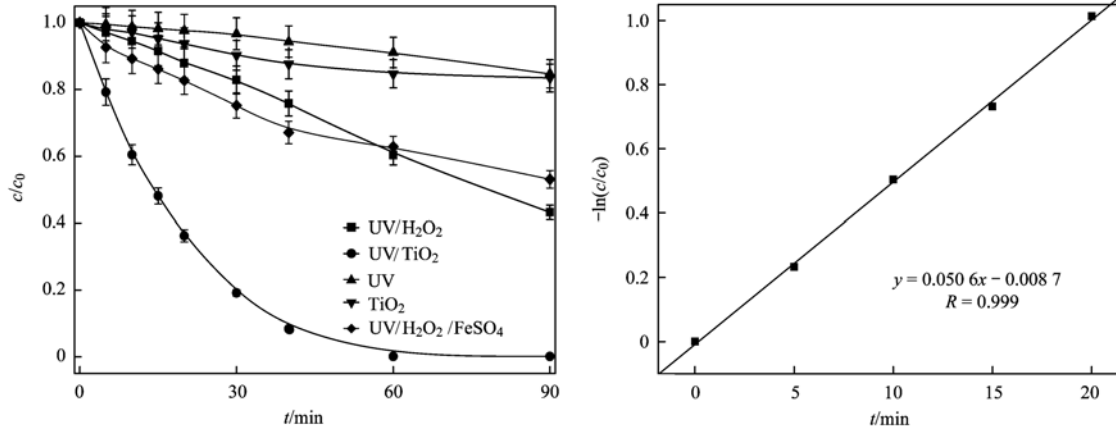


图2 在不同的体系对噻虫胺光催化降解可行性研究

Fig. 2 Photocatalytic degradation possibility of clothianidin in different system

2.2 不同催化剂用量对噻虫胺光催化降解动力学的影响

为了探索不同催化剂浓度对噻虫胺降解动力学的影响, 选取底物初始浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为 25°C , 探讨了噻虫胺在催化剂浓度为 0.25 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 3.00 和 $5.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下对其光催化降解动力学的影响, 实验结果如图 3 所示. 研究发现, 当底物初始浓度、光照强度及温度等因素相同的条件下, 在催化剂用量为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其降解速率为 0.0298 min^{-1} , 随着催化剂用量增加到 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其降解速率迅速增加为 0.08514 min^{-1} , 而当催化剂用量为 $3.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其降解速率达到最大值 0.1081 min^{-1} , 而进一步增加催化剂用量其降解速率则开始慢慢降低. 其中噻虫胺的降解速

率增加可能是随着催化剂用量的增加, 增加了 TiO₂ 的光催化活性位点, 然而, 随着催化剂的用量进一步增加, 其溶液的透光性变差, 部分催化剂被遮盖以致于吸收不到紫外光, 从而在光催化过程中部分催化剂未被激活^[26]. 此外, 过高用量的催化剂还可能导致颗粒之间团聚, 不利于催化反应进行^[27], 从而导致了噻虫胺在高催化剂用量下光催化降解速率常数的降低. 但是由于考虑到催化剂用量过多造成悬浊液透光性明显下降, 吸附作用明显增加. 因此, 在接下来的实验中, 选择 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的催化剂用量.

2.3 不同温度对噻虫胺光催化降解动力学的影响

水体环境中温度是影响光催化降解效率的一个重要因素, 为了探讨噻虫胺光催化降解在实际运用中的可行性, 考察了不同温度对噻虫胺光催化降解

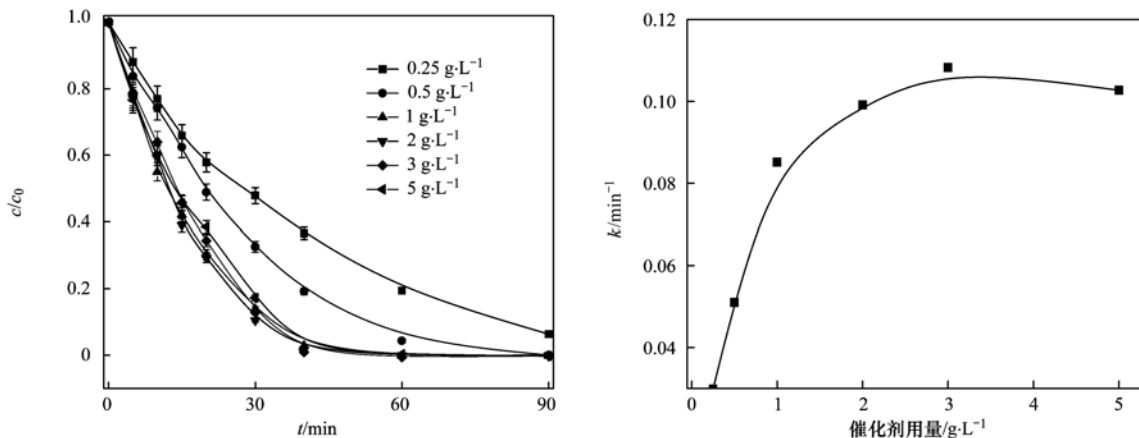


图3 不同催化剂用量对噻虫胺光催化降解速率的影响

Fig. 3 Effects of different catalyst dosages on photocatalytic degradation kinetics of clothianidin

动力学的影响. 在底物初始浓度为 $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂二氧化钛浓度为 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 探讨了噻虫胺在反应温度为 5°C 、 15°C 、 25°C 、 35°C 和 45°C 条件下对其光催化降解动力学的影响, 实验结果如图 4 所示. 从中可知噻虫胺的光催化降解速率随着温度的升高而加快, 当反应温度为 5°C 时, 噻虫胺的光催化

降解速率为 $0.0223\ \text{min}^{-1}$; 而当反应温度为 45°C 时, 噻虫胺的光催化降解速率为 $0.0621\ \text{min}^{-1}$. 从实验结果可以看出, 温度相对较高的反应体系有利于噻虫胺的光催化降解. 然而考虑到实际水体环境温度变化情况, 本实验没有进一步升高反应温度对其降解速率进行探索.

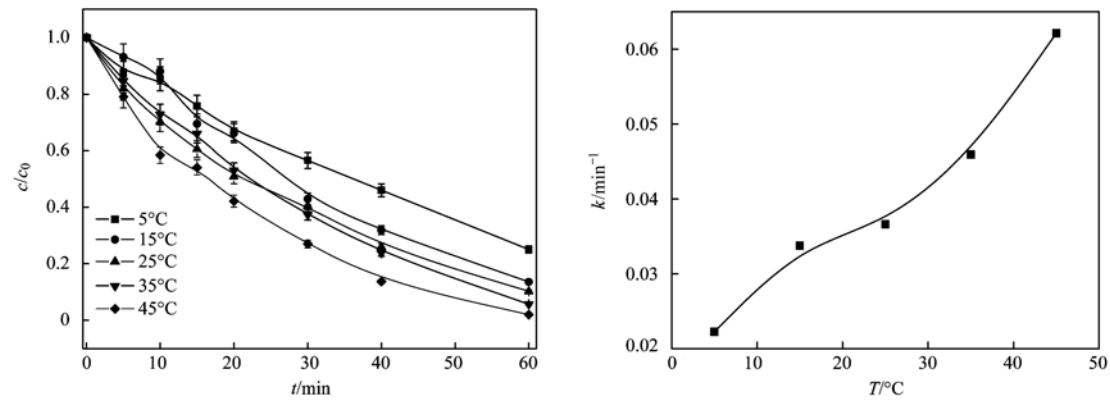


图 4 不同温度对噻虫胺的光催化降解动力学的影响

Fig. 4 Effects of different reaction temperature on photocatalytic degradation kinetics of clothianidin

2.4 不同底物初始浓度对噻虫胺光催化降解动力学的影响

在 $300\ \text{W}$ 汞灯为光源, 催化剂 TiO_2 浓度为 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 25°C 的条件下, 探讨了噻虫胺初始浓度在 25 、 50 、 100 、 150 、 200 、 $400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下对其降解动力学变化情况, 实验结果如图 5 所示. 从中可知噻虫胺的光催化降解速率随着底物初始浓度的增加由 0.1066 降低到 $0.0096\ \text{min}^{-1}$. 底物浓度较低时光催化降解速率较大, 而在底物浓度较高时降解速率较小. 这可能是由于较多的底物能够占据更多的光催化剂 TiO_2 的活性位点, 从而抑制了氧化物种的产生; 另一方面较高的底物浓度能够吸收更多的光子, 而激活光催化剂 TiO_2 光子的减少在一定

程度上阻碍了其光催化降解^[28].
2.5 不同溶液初始 pH 对噻虫胺光催化降解动力学的影响

在底物初始浓度为 $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂 TiO_2 浓度为 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度为 25°C 的条件下, 探索了反应初始 pH 值在 $1\sim11$ 范围内, 噻虫胺的光催化降解动力学的变化情况, 实验结果如图 6 所示. 从中可知噻虫胺的光催化降解速率随着 pH 值的升高其降解速率增加, 当 pH 值为 5 时, 噻虫胺的光催化降解速率达到最大值为 $0.0417\ \text{min}^{-1}$, 而进一步升高溶液的 pH 值其降解速率略微降低. 化合物在 pH 等于 1 时具有较低的降解速率, 可能是由于其本身带有的杂原子能吸收溶液中的质子而带正电荷,

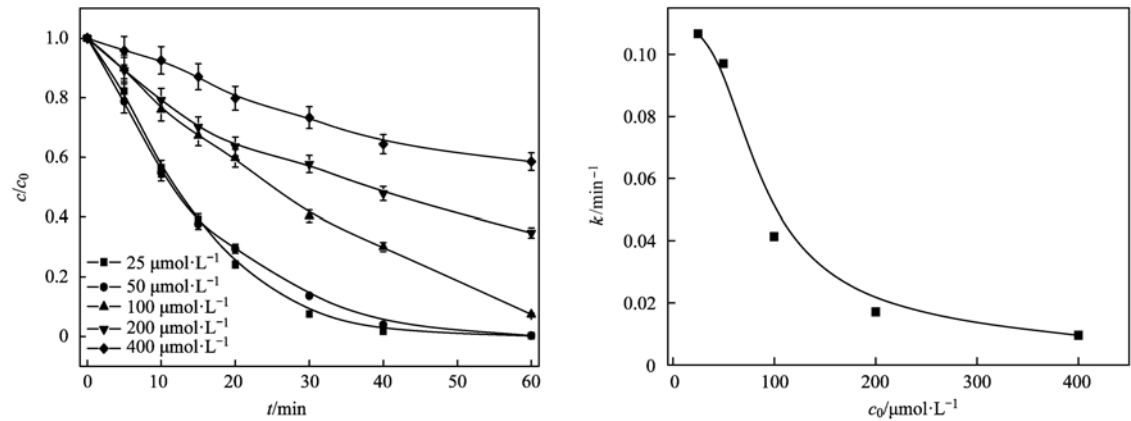


图 5 不同底物初始浓度对噻虫胺的光催化降解效果的影响

Fig. 5 Effects of different substrate concentrations on photocatalytic degradation kinetics of clothianidin

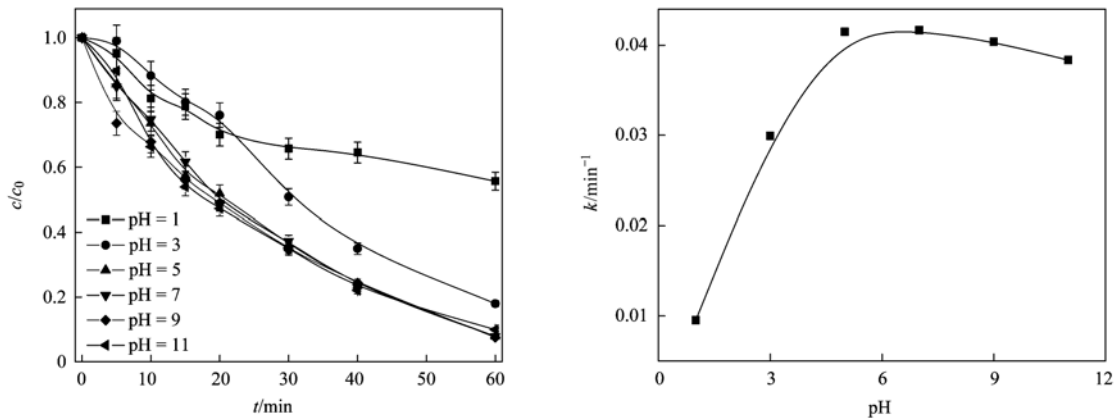


图 6 不同 pH 对噻虫胺的光催化降解效果的影响

Fig. 6 Effects of different initial pH values on photocatalytic degradation kinetics of clothianidin

与同样带正电荷的光催化剂表面相互排斥,从而阻碍了噻虫胺在光催化剂表面的吸附,从而导致较低的光催化降解速率.而在碱性条件下的光催化降解速率高,可能是由于在碱性条件下 TiO_2 的表面带负电荷,而这时候以中性分子存在的噻虫胺在光催化剂表面的吸附更容易^[29];此外,可能是由于 OH^- 的浓度增加,光生空穴与其结合产生 $\cdot\text{OH}$ ^[30],从而使其光催化降解速率增加.

2.6 不同阳离子对噻虫胺光催化降解动力学的影响

水体环境中阴阳离子是影响有机污染物转化机制及其降解的重要因素.因此,在 300 W 汞灯为光源,底物初始浓度为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,催化剂浓度为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 25°C 的条件下,本研究考察了 Fe^{2+} 、 Na^+ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对噻虫胺的光催化降解动力学的影响,结果如图 7 所示.从中可知 5 种金属阳离子对噻虫胺的光催化降解速率均有不同程度的抑制作用,并且 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的抑制作用相对较强.这可能由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0.77 \text{ V vs. NHE}$) 具有较低的氧化还原电位,其容易在反应体系中接

受或者失去电子从而影响了反应体系中活性氧物种的产生.因此, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的引入在一定程度上导致了噻虫胺较低的反应速率^[31].

2.7 不同阴离子对噻虫胺光催化降解动力学的影响

同样反应条件下,本研究进一步探讨了 CrO_4^{2-} 、 SCN^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_3^- 和 MnO_4^- 等阴离子对噻虫胺的光催化降解动力学的影响,结果如图 8 所示.从中可知 5 种阴离子对噻虫胺的光催化降解速率均有不同程度的抑制作用,其中 CrO_4^{2-} 、 SCN^- 和 MnO_4^- 的抑制作用最为明显.加入这些阴离子后,其降解速率常数分别减至 0.0045 、 0.0021 和 0.0036 min^{-1} .这可能是由于 CrO_4^{2-} 、 SCN^- 、 ClO_3^- 和 MnO_4^- 具有较强的氧化性,其在一定程度上抑制了反应体系中 ROSs 的产生,从而导致了相对较低的反应速率.然而 ClO_3^- 在反应体系中同时具备氧化性和还原性,其在光催化过程中既可以充当 ROSs 又可以充当 ROSs 淬灭剂.因此,其对噻虫胺的抑制作用相对较小.

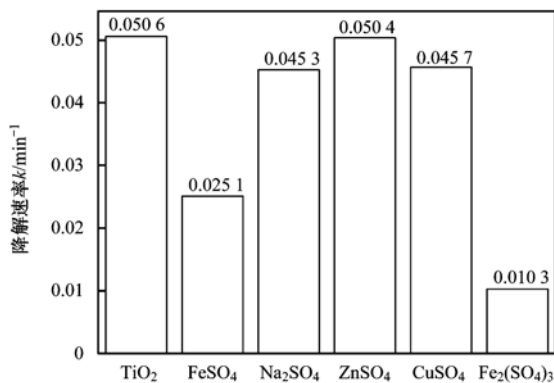


图 7 不同的阳离子对光催化降解动力学的影响

Fig. 7 Effects of different cations on photocatalytic degradation kinetics of clothianidin

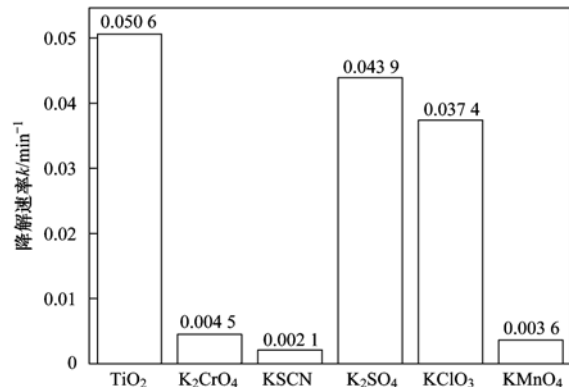


图 8 不同阴离子对噻虫胺光催化降解效果影响

Fig. 8 Effects of different anions on photocatalytic degradation kinetics of clothianidin

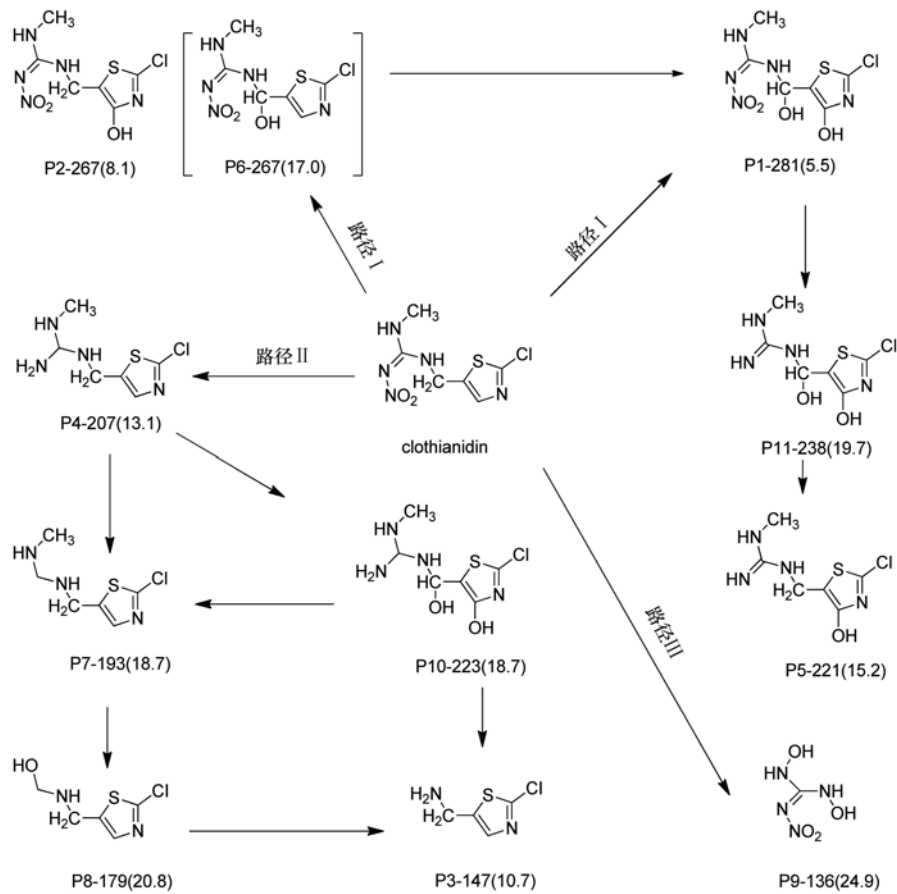
2.8 噻虫胺光催化降解机制的研究

光催化过程中产生的·OH 等 ROSs 是引起噻虫胺降解的主要因素^[32],为了模拟噻虫胺在水体环境中自由基离子的作用下的转化途径,进一步考察了噻虫胺光催化降解中间产物及其可能的转化途径.利用 GC/MS 对噻虫胺降解 90 min 的 DCM 萃取液

和 EA 萃取液进行了检测,一共检测到 11 种降解中间产物 P1 ~ P11,而每一个峰对应的质谱裂解碎片和可能的降解产物则总结在表 1 中.对比标准谱库 NIST 并根据其质谱的裂解碎片, m/z 为 281 降解产物 P1 对应着二羟基取代产物,其分子结构式可能为 1-(2-氯-4-羟基-1,3-噻唑-5-羟基甲基)-3-甲基-2-

表 1 噻虫胺降解中间产物的质谱裂解碎片及可能的结构推导

Table 1 Proposed structures of clothianidin degradation intermediates and their MS fragments						
降解产物	m/z	保留时间 /min	质谱主要碎片	可能降解产物	谱库相似度 /%	萃取剂
P1	281	5.5	281, 166, 119	二羟基取代产物	83	DCM
P2	267	8.1	267, 119, 60	单羟基取代产物	77	DCM
P3	147	10.7	149, 147, 134	2-氯噻唑-5-甲胺	95	DCM
P4	207	13.1	207, 147	N—N 键断裂取代产物	70	DCM/EA
P5	221	15.2	152	1-(2-氯-4-羟基-1,3-噻唑-5-基甲基)-3-甲基-2-甲基胍	82	DCM
P6	267	17.0	267, 251, 74	单羟基取代产物	83	DCM
P7	193	18.7	193, 178, 147	2-氯噻唑-5-甲基-N-甲二胺	85	DCM
P8	179	20.8	179	2-氯噻唑-5-甲基-氨基甲醇	85	DCM
P9	136	25	136, 60	1,3-二羟基-2-亚硝基胍	79	DCM
P10	223	18.7	223	N—N 键断裂后羟基化产物	90	DCM/EA
P11	238	19.7	240, 238, 220, 74, 60	N—N 键断裂后并羟基化产物	77	EA



括号中数值为保留时间,单位: min

图 9 噻虫胺可能的的光催化途径

Fig. 9 Proposed photocatalytic degradation pathways of clothianidin

硝基胍。然而降解产物 P2 和 P6 具有相同的 m/z 为 267, 其和噻虫胺分子质量相比多了 16 质量单元, 因此, 这两个同分异构体可能对应着母体化合物的单羟基取代产物。降解产物 P3 的 m/z 为 147 可能是由于硝基胍基团中 C—N 的断裂而生成的 2-氯噻唑-5-甲胺, 而降解产物 P4 的 m/z 为 207 则同样是由于硝基胍基团中硝基的断裂而生成的降解中间体。降解产物 P5 的 m/z 为 221 可能对应 1-(2-氯-4 羟基-1,3-噻唑-5 基甲基)-3 甲基-2-甲基胍, 该降解产物 P5 和降解产物 P10 均是在硝基胍基团中硝基的断裂后并进一步羟基化而生成的产物。降解产物 P7 的 m/z 为 193 可能对应 2-氯噻唑-5-甲基-N-甲二胺, 降解产物 P8 的 m/z 为 179 可能对应 2-氯噻唑-5-甲基-氨基甲醇, 这两种化合物则可能是由于在降解产物 P4 的基础上硝基胍基团进一步的裂解而产生的。 m/z 为 136 降解产物 P9 可能对应 1,3-二羟基-2-亚硝基胍, 其可能是由于连接硝基胍和噻唑环的 C—N 键断裂而产生。最后 m/z 为 238 的降解产物 P11 可能对应噻虫胺分子中硝基胍基团中的 N—N 键断裂并进一步羟基取代的产物。另外, 研究发现萃取溶剂对降解中间产物的检测有较大的影响, 在检测到的降解产物中只有 P4 和 P10 同时在两种有机溶剂的萃取液中均被检测到。

根据 GC/MS 对噻虫胺降解中间产物的鉴定结果, 研究发现其在深度氧化过程中 $\cdot\text{OH}$ 等 ROSs 作用下主要有 3 条降解途径, 如图 9 所示。降解途径 I 为噻虫胺分子的羟基化, 单羟基化产物和双羟基化产物在这过程均被检测到; 降解途径 II 为噻虫胺分子中 N—N 键的断裂, 在这过程中噻虫胺分子首先脱掉 $-\text{NO}_2$, 然后再进一步地裂解; 降解途径 III 则为噻虫胺分子连接硝基胍和噻唑环的 C—N 键发生断裂, 而在这过程中主要捕捉到了硝基胍的羟基化产物。

3 结论

(1) 噻虫胺在光解、暗吸附、光芬顿体系中去除效果较差, 而光催化体系下反应 90 min 基本降解完全, 进一步研究发现噻虫胺的光催化降解符合假一级动力学, 其动力学常数 k_1 为 0.0506 min^{-1} , 半衰期为 13.9 min。温度较高的反应体系和较低的反应底物浓度有利于噻虫胺的光催化降解; 催化剂浓度为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 噻虫胺的降解速率常数达到最大值; 而溶液初始为 $\text{pH} = 5.0$ 时, 其降解速率常数达

到最大值为 0.0417 min^{-1} , 酸碱性较强的时候不利于噻虫胺的降解。

(2) 水溶液中的阴阳离子对噻虫胺的降解速率有明显的影响, 研究发现 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 有明显的抑制作用, Na^+ 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 则对其降解速率的影响较弱; 而阴离子中 CrO_4^{2-} 、 SCN^- 和 MnO_4^- 的抑制作用最为明显, ClO_3^- 对噻虫胺降解速率的影响较小。

(3) 研究发现噻虫胺在深度氧化过程中 $\cdot\text{OH}$ 等 ROSs 作用下主要有 3 条降解途径, 即噻虫胺母体化合物的羟基化、N—N 的裂解以及连接硝基胍和噻唑环的 C—N 键发生的断裂, 而在这过程中笔者主要捕捉到了硝基胍的羟基化产物。

参考文献:

- [1] Uneme H. Chemistry of clothianidin and related compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, **59**(7): 2932-2937.
- [2] Chen M, Collins E M, Tao L, *et al.* Simultaneous determination of residues in pollen and high-fructose corn syrup from eight neonicotinoid insecticides by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, **405**(28): 9251-9264.
- [3] 吴文铸, 郭敏, 孔德洋, 等. 噻虫胺在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. 环境科学, 2012, **31**(11): 1730-1735.
- [4] 阳海, 庞怀林, 谭小军, 等. $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系下噻虫胺的降解研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(6): 1124-1130.
- [5] 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.
- [6] Xu T B, Dyer D G, McConnell L L, *et al.* Clothianidin in agricultural soils and uptake into corn pollen and canola nectar after multiyear seed treatment applications[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2016, **35**(2): 311-321.
- [7] Laycock I, Cotterell K C, O'Shea-Wheller T A, *et al.* Effects of the neonicotinoid pesticide thiamethoxam at field-realistic levels on microcolonies of *Bombus terrestris* worker bumble bees[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, **100**: 153-158.
- [8] De Perre C, Murphy T M, Lydy M J. Fate and effects of clothianidin in fields using conservation practices[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2015, **34**(2): 258-265.
- [9] Stewart S D, Lorenz G M, Catchot A L, *et al.* Potential exposure of pollinators to neonicotinoid insecticides from the use of insecticide seed treatments in the Mid-Southern United States[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(16): 9762-9769.
- [10] 张敏恒, 赵平, 严秋旭, 等. 新烟碱类杀虫剂市场与环境影响[J]. 农药, 2012, **51**(12): 859-862, 900.
- [11] Prakash S, Kamlesh V. Influence of abiotic factors on the degradation of imidacloprid in soil[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2013, **17**(6): 49-52.

- [12] Errami M, Salghi R, Zougagh M, *et al.* Electrochemical degradation of buprofezin insecticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrode[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, **39**(2): 505-516.
- [13] Sheets L P, Li A A, Minnema D J, *et al.* A critical review of neonicotinoid insecticides for developmental neurotoxicity[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2016, **46**(2): 153-190.
- [14] Gibbons D, Morrissey C, Mineau P. A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(1): 103-118.
- [15] Cutler G C, Scott-Dupree C D. Exposure to clothianidin seed-treated canola has no long-term impact on honey bees[J]. *Journal of Economic Entomology*, 2007, **100**(3): 765-772.
- [16] Schaafsma A, Limay-Rios V, Xue Y G, *et al.* Field-scale examination of neonicotinoid insecticide persistence in soil as a result of seed treatment use in commercial maize (corn) fields in southwestern Ontario[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, **35**(2): 295-302.
- [17] Yokota T, Mikata K, Nagasaki H, *et al.* Absorption, tissue distribution, excretion, and metabolism of clothianidin in rats[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, **51**(24): 7066-7072.
- [18] Jin N X, Klein S, Leimig F, *et al.* The neonicotinoid clothianidin interferes with navigation of the solitary bee *Osmia cornuta* in a laboratory test[J]. *Journal of Experimental Biology*, 2015, **218**(18): 2821-2825.
- [19] Limay-Rios V, Forero L G, Xue Y G, *et al.* Neonicotinoid insecticide residues in soil dust and associated parent soil in fields with a history of seed treatment use on crops in southwestern Ontario[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, **35**(2): 303-310.
- [20] Clavet C, Requentina M, Hampton E, *et al.* Clothianidin and imidacloprid residues in *Poa annua* (Poales: Poaceae) and their effects on *Listronotus maculicollis* (Coleoptera: Curculionidae)[J]. *Journal of Economic Entomology*, 2014, **107**(6): 2095-2102.
- [21] Chowdhury S, Mukhopadhyay S, Bhattacharyya A. Degradation dynamics of the insecticide: clothianidin (dantop 50% WDG) in a tea field ecosystem[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, **89**(2): 340-343.
- [22] 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.
- [23] Žabar R, Komel T, Fabjan J, *et al.* Photocatalytic degradation with immobilised TiO_2 of three selected neonicotinoid insecticides: imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin[J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(3): 293-301.
- [24] 刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 等. 钎掺 TiO_2 光催化降解全氟辛酸[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2138-2146.
- [25] Zeng J, Yang H, Deng J Y, *et al.* Common characteristic assessments of transformation mechanism for substituted phenylurea herbicides by reactive oxygen species (ROS) during photocatalytic process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **273**: 519-526.
- [26] 阳海, 曾健, 黎源, 等. 氙灯/ TiO_2 体系下敌草隆光催化降解动力学的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3137-3142.
- [27] 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 等. TiO_2 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2612-2619.
- [28] Yang H, LI G Y, AN T C, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : a case of sulfa drugs[J]. *Catalysis Today*, 2010, **153**(3-4): 200-207.
- [29] 王阿楠, 滕应, 骆永明, 等. 二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯砷酸的研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(10): 3800-3806.
- [30] 阳海, 周硕林, 尹明亮, 等. 克百威光催化降解动力学的研究[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(1): 82-87.
- [31] Komić S M, Pristov J B, Popović-Bijelić A, *et al.* Photo-redox reactions of indole and ferric iron in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **185**: 174-180.
- [32] Yang H, Deng J Y, Liu H J, *et al.* Kinetics and mechanism of photocatalytic degradation of metobromuron by TiO_2 in simulated sunlight[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2014, **40**(1): 225-238.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinci Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行