

# 辉光放电等离子体对水溶液中啉虫脒的降解作用与机理

董露露 刘鑫茹 李莹艳 乔艺颖 龙海涛 蒲陆梅

(甘肃农业大学理学院 兰州 730000)

**摘要** 啉虫脒(Acetamiprid, ACE)是一种氯代吡啶新烟碱类广谱性杀虫剂,其残留对人体表现出急性和生殖毒性。本文研究了辉光放电等离子体(Glow discharge plasma, GDP)对水溶液中ACE的降解作用及其机理。首先,考察了放电电压、pH、初始浓度、温度和 $Fe^{2+}$ 对降解率的影响;其次,测定了GDP降解ACE过程中溶液的理化性质和活性物质的变化并通过液质联用技术对降解产物分析鉴定,提出了GDP降解ACE的可能途径;最后,通过鲤鱼存活实验评估了降解中间产物的毒性。结果表明:降解率随电压与温度升高、时间延长和 $Fe^{2+}$ 的催化而增大,随初始浓度的升高而减小,酸性与碱性环境均可提高ACE的降解率。GDP降解ACE过程中溶液的pH降低,氧化还原电位和电导率升高,活性物质浓度均增加,降解中间产物毒性显著降低。质谱结果表明,降解途径主要是活性物质攻击ACE分子使其吡啶环开环和侧链断裂而产生小分子有机酸等中间产物,最终降解为 $CO_2$ 和 $H_2O$ 。本文为GDP有效降解ACE的实际应用提供了理论依据。

**关键词** 辉光放电等离子体, 啉虫脒, 降解

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0097

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2025-0097

引用该文:

董露露, 刘鑫茹, 李莹艳, 等. 辉光放电等离子体对水溶液中啉虫脒的降解作用与机理[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0097.

DONG Lulu, LIU Xinru, LI Yingyan, *et al.* Degradation effects and mechanisms on acetamiprid in aqueous solution induced by glow discharge plasma[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0097.



## Degradation effects and mechanisms on acetamiprid in aqueous solution induced by glow discharge plasma

DONG Lulu LIU Xinru LI Yingyan QIAO Yiyi LONG Haitao PU Lumei

(College of Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT** Acetamiprid (ACE) is a chloropyridine neonicotinoid broad-spectrum insecticide and its residues show acute and reproductive toxicity to humans. This paper studied on the degradation effect and mechanism of ACE in aqueous solution induced by glow discharge plasma (GDP). Firstly, the effects of discharge voltage, pH,

基金资助: 国家自然科学基金(31860472)资助

第一作者: 董露露, 女, 2002年4月出生, 2023年于甘肃农业大学获得学士学位, 现为甘肃农业大学硕士研究生, E-mail: 3026381366@qq.com

通信作者: 蒲陆梅, 博士生导师, E-mail: pulm@gsau.edu.cn

收稿日期: 初稿 2025-10-13; 修回 2025-11-28

Supported by National Natural Science Foundation of China (31860472)

First author: DONG Lulu (female) was born in April 2002, obtained her bachelor's degree from Gansu Agricultural University in 2023, and now she is a graduate student of Gansu Agricultural University, E-mail: 3026381366@qq.com

Corresponding author: PU Lumei, doctoral supervisor, E-mail: pulm@gsau.edu.cn

Received 13 October 2025; accepted 28 November 2025

initial concentration, temperature and  $\text{Fe}^{2+}$  on the degradation efficiency were investigated. Secondly, the physical and chemical properties of the solution and the changes of active substances during the degradation of ACE by GDP were determined. The degradation products of ACE were analyzed and identified by liquid chromatography-mass spectrometry and according which the possible degradation pathways were proposed. Finally, the toxicity of ACE degradation intermediates was evaluated by small carp survival experiments. The results showed that the degradation efficiency increased with the increase of voltage and temperature, the extension of time and the catalysis of  $\text{Fe}^{2+}$  and decreased with the increase of initial concentration, while both acidic and alkaline environments could improve the degradation efficiency of ACE. During the degradation of ACE by GDP, the pH of the solution decreased, the oxidation-reduction potential and conductivity increased, the concentration of active substances increased and the toxicity of degradation intermediate products decreased significantly. The results of mass spectrometry showed that the degradation pathway was mainly that the active substance attacked the ACE molecule to open the pyridine ring and break the side chain to produce intermediate products such as small molecular organic acids, and finally degraded into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . This paper provides a theoretical basis for the practical application of GDP effective degradation of ACE.

**KEYWORDS** Glow discharge plasma, Acetamiprid, Degradation

**CLC** TL99

啉虫脒 (Acetamiprid, ACE) 是日本曹达株式会社于 1996 年开发的一种烟碱类尼古丁有机氯杀虫剂, 化学式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$ , 相对分子质量为 222.68 g/mol, 其化学结构如图 1 所示。ACE 在酸性水体中稳定, 在碱性环境下易发生水解, 自然环境下半衰期为 3~11 周<sup>[1]</sup>。ACE 是通过干扰昆虫神经系统的烟碱乙酰胆碱受体, 引发昆虫神经系统过度兴奋、去极化以及正常中枢神经传导被阻断, 导致昆虫瘫痪及死亡, 具有触杀、内吸和较强的渗透等杀虫作用<sup>[2]</sup>。因其作用机制比较特殊, 对有抗性的害虫有特效, 能有效防治小菜蛾、蚜虫、叶蝉、粉虱、天牛和其他鳞翅目害虫<sup>[3]</sup>。ACE 的使用方式比较灵活多样, 可以通过土壤处理、种子包衣处理、灌溉、喷洒等多种施用方式应用于农业生产<sup>[4]</sup>。

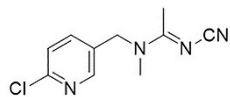


图 1 啉虫脒的结构式

Fig.1 The structural formula of acetamiprid

自 ACE 问世以来, 因其高效、持效期长、广谱内吸、作用机制新颖等优势而广泛应用在蔬菜、水果、农作物和园艺方面<sup>[5]</sup>。伴随着 ACE 的生产和使用量逐年增加, ACE 会通过农药生产废水排放、农田施药后被雨水冲刷和土壤残留渗透进入湖泊、河流等地表水体和地下水体<sup>[6]</sup>。由于 ACE 分子量小、水溶解度大、性质相对稳定、残留时

间长的特点, 这导致全球水环境中的 ACE 污染格外严重, 并伴随着食物链不断累积<sup>[7]</sup>。ACE 对蜜蜂、蚯蚓、家蚕、鸟类和鱼类有一定的毒害作用<sup>[8]</sup>。Ma 等<sup>[9]</sup>的研究发现, 当斑马鱼暴露在含有 0.19~1 637  $\mu\text{g/L}$  ACE 的介质中 154 d 后, ACE 不仅在成年鱼体内大量累积, 母体化合物及代谢产物还会转移给后代, 且会损害鱼类大脑、肝脏和性腺的发育, 使斑马鱼的存活率降低, 并发生显著的“雌性化”现象。当这些含有 ACE 的饮用水或食物被人类摄入后, 对孕妇和儿童等弱势群体仍有潜在危害, 此外, 近年来, ACE 中毒病例逐年增多<sup>[10]</sup>。因此, 研究出一种能高效去除水中 ACE 的方法具有十分重要的意义。

关于水体中的 ACE 的去除方法, 国内外已有大量研究, 包括吸附法、辐照法、光 Fenton 法<sup>[11]</sup>、臭氧氧化法和微生物法。Lu 等<sup>[12]</sup>的研究表明, 生物炭可吸附茶水中的 ACE, 最大去除率为 85.7%。Zheng 等<sup>[13]</sup>的研究证明, 紫外光照射可降解茶水中的 ACE 残留, 降低毒性。袁春爱<sup>[14]</sup>利用臭氧处理 ACE 模拟废水, 反应 30 min 后降解率可达 87% 以上。此外, 一些生物体 (如蚯蚓肠道细菌 *Brucella intermedium* PDB13<sup>[15]</sup>、*Pigmentiphaga sp. D-2*<sup>[16]</sup>、*Ochrobactrum sp. D-12*<sup>[17]</sup>) 都已被用于降解 ACE。但这些方法通常需要添加一定的吸附剂、辐射剂量、光催化剂或高浓度的臭氧, 这可能会带来新的二次污染和安全风险。微生物降解会受到微生物活性和代谢负担的限制, 低温、溶解氧不

足会导致降解率下降，且单一的细菌菌株并不能实现完全的矿化，可能加剧溶液毒性<sup>[18]</sup>。因此，提出一种高效环保降解水体ACE的方法是一个巨大的挑战。

辉光放电等离子体(Glow discharge plasma, GDP)是一种新兴的电化学高级氧化技术，在高压电的作用下，阳极的辉光放电将区域内分子活化进而裂解产生 $\cdot\text{OH}$ 等自由基和 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 等活性物质<sup>[19]</sup>。该技术近年来被广泛应用于灭菌、果蔬保鲜<sup>[20]</sup>、水体中有机污染物和果汁中真菌毒素的降解，其特点是降解率高、降解彻底，操作简单以及绿色环保。赵鹏飞等<sup>[21]</sup>应用GDP处理印染工业废水碱性紫16，脱色率可达到97.8%；李昭弟等<sup>[22]</sup>利用GDP去除苹果汁中的棒曲霉素，去除率可达到92.89%。这些过程均因GDP提供的 $\cdot\text{OH}$ 进攻有机污染物发生氧化作用而使其分子内化学键断裂，逐步裂解为有机酸小分子，直至生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 等无害小分子<sup>[23]</sup>。然而，利用GDP降解ACE的研究以及其降解产物的信息尚未见报道。

本文研究了GDP降解水溶液中的ACE，考察了放电电压、pH、初始浓度、温度、 $\text{Fe}^{2+}$ 和处理时间对ACE的降解效果的影响。测定了降解过程中pH、氧化还原电位(Oxidation-reduction potential, ORP)、电导率(Electrical conductivity, EC)和活性物质的变化。通过高分辨率液质联用仪(High performance liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)对ACE降解产物进行分析鉴定，提出了ACE可能的降解途径。此外，通过鲤鱼存活试验评估了降解产物毒性变化规律，以期GDP高效绿色降解废水中的ACE残留的实际应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

啉虫脒标准品(纯度97%)，上海麦克林生化科技股份有限公司；乙腈(色谱纯)，山东禹王和天下新材料有限公司；甲酸(色谱纯)，天津科密欧化学试剂有限公司；无水硫酸钠，国药集团化学试剂有限公司；硫酸亚铁，天津市凯信化学工业有限公司；pH，用0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和NaOH溶液来调节。

### 1.2 仪器与设备

DH1722-6型高压直流电源，北京大华无线电器厂；DS-101S集热式恒温加热磁力搅拌器，巩义市予华仪器有限责任公司；pHS-3C型数字酸度计，上海分析仪器厂；数显电导率仪，潮南区司马浦华诚电器厂；Agilent 1260 Series高效液相色谱仪(High performance liquid chromatography, HPLC)，美国安捷伦公司；Agilent QTOF 1290-6546高分辨率液质联用仪(LC-MS)，美国安捷伦公司。

### 1.3 ACE样品制备

ACE标准储备液：准确称取0.1027 g ACE标准品，用乙腈溶解后并定容至100 mL，其浓度为1000 mg/L，于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 保存。

ACE标准液和工作液：将标准储备液用浓度为2 g/L无水硫酸钠溶液稀释，储存于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 备用。

### 1.4 GDP降解ACE

GDP装置(自制)由高压电源、电极和反应器三部分组成<sup>[24]</sup>，其中，阳极为直径0.5 mm的铂丝烧结密封于石英管，尖端外露的铂电极，阴极为直径10 mm的碳棒，同时浸入ACE溶液。反应器附加磁力搅拌器并置于冰浴以保持反应体系的均匀和温度恒定。

准确量取50 mL ACE溶液于GDP反应器中，在室温、常压条件下对其进行辉光放电处理，调节电源电压从0 V逐渐增大到660 V，每隔20 V记录电流值，绘制电流电压曲线。

分别在放电电压(520 V、560 V和600 V)、pH(3、7和11)、ACE浓度(5 mg/L、10 mg/L和20 mg/L)、温度(20  $^\circ\text{C}$ 、40  $^\circ\text{C}$ 和60  $^\circ\text{C}$ )和催化剂 $\text{FeSO}_4$ 的条件下处理ACE溶液，每5 min取样后用0.22  $\mu\text{m}$ 过滤器过滤后进行HPLC分析，以探究各因素对ACE降解率的影响。

### 1.5 ACE浓度的测定

使用HPLC测定ACE，因GDP处理过程中溶液pH会发生变化，将流动相由纯水调整为0.1%甲酸水溶液以维持pH稳定。同时，通过优化流动相配比，实现了ACE与其他物质完全分离，使ACE主峰的保留时间偏差控制在 $\pm 0.1\text{ min}$ 以内。分析条件为：色谱柱为Ultimate XB-C18反相柱(4.6 mm $\times$ 250 mm, 5  $\mu\text{m}$ )，柱温为30  $^\circ\text{C}$ ；流动相为0.1%甲

酸水溶液和乙腈=60:40(V/V),流速为1 mL/min;检测器为紫外检测器,波长为245 nm;进样体积为10  $\mu$ L。

按标准曲线依据峰面积计算浓度,并依式(1)计算降解率 $\eta$ 。

$$\eta=(C_0-C_t)/C_0\times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta$ 为 $t$ 时刻的降解效率; $C_0$ 为初始浓度,mg/L; $C_t$ 为 $t$ 时样品中ACE浓度,mg/L。

## 1.6 GDP处理过程中ACE溶液的电化学性质

### 1.6.1 ACE溶液pH、ORP和EC的测定

pH与ORP使用pHS-3C型酸度计测定;电导率(EC)使用DDS-11A数显电导率仪测定。

### 1.6.2 ACE溶液中 $\cdot$ OH、 $H_2O_2$ 、 $O_3$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 和 $NO_3^-$ 浓度的测定

参考洪滢等<sup>[25]</sup>的方法,以甲基紫作为探针, $\cdot$ OH易进攻使其褪色,对ACE溶液中产生的 $\cdot$ OH间接跟踪检测;参考Long等<sup>[24]</sup>的方法,采用钛盐比色法测定 $H_2O_2$ 浓度;参考章婷婷<sup>[26]</sup>的方法,采用靛蓝二磺酸钠分光光度法测定 $O_3$ 浓度;参考李燕云等<sup>[27]</sup>的方法,采用格里斯(Griess)试剂测定 $NO_2^-$ 浓度;参考李杰等<sup>[28]</sup>的方法,采用酚二磺酸光度法测定 $NO_3^-$ 浓度。

### 1.7 降解产物分析

使用LC-MS分析GDP在600 V、pH=3,催化剂为 $FeSO_4$ 条件下处理40 min后10 mg/L ACE溶液。色谱条件:色谱柱为Waters UPLC BEH C18柱(2.1 mm $\times$ 50 mm,1.7  $\mu$ m);流动相为0.1%甲酸水溶液和乙腈,流速0.3 mL/min,进样量2  $\mu$ L,柱温35  $^{\circ}C$ ,总分析时间为8 min。质谱条件:电喷雾离子源(Electron spray ionization,ESI),设置为正离子检测模式,扫描范围 $m/z$ 为50~1 200 amu,锥孔电压:40 V,气体温度为318  $^{\circ}C$ 。

### 1.8 ACE降解产物毒性评估

选购于甘肃省兰州桃海市场的同批、同龄75尾小鲤鱼(2~4 cm)。每组5尾进行3次独立重复实验。在放电电压为600 V条件下使用GDP处理初始浓度为250 mg/L ACE溶液,每隔30 min取样40 mL并用蒸馏水稀释至500 mL,放入小鲤鱼5尾。与未经GDP处理的ACE组做对照,每隔1 h观察,记录24 h内鱼的死亡率<sup>[29]</sup>。

## 1.9 数据处理

所有实验均至少重复3次。使用Excel 2019分析数据以计算均值和标准误差( $\pm$ SE),通过Origin Pro 2024作图,通过SPSS 27.0软件进行单因素方差分析(ANOVA),并在 $p<0.05$ 时使用Duncan's多重检验进行显著性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GDP发生过程电流电压特征曲线

在GDP发生过程中,水体电流随电压升高变化规律如图2表示。变化过程可分为4个阶段:在AB段,电压为0~200 V,随着电压升高,电流逐渐增强,线性关系良好,其变化遵循欧姆定律,同时观察到在阳极附近产生了大量的小气泡,属于电解水的过程;电压持续升高至200~420 V的BC阶段,电流明显下降,这是因为阳极尖端电流产生的热效应导致局部区域形成了蒸汽鞘,产生了绝缘性水蒸气气泡,并且绝缘性气泡的产生量随着电压的增加而增多,导致电流波动性较大;在CD段,电压为420~500 V,电流随电压的增加而缓慢降低,电流最小时对应的电压为500 V,为临界电压,该阶段可以观察到连续的蒸汽鞘,在阳极尖端出现辉光放电现象,气体分子开始解离;在DE阶段,电压处于500~660 V,电流随着电压而增加,这一阶段是等离子体阶段,电极周围分子被裂解为活性高能带电粒子而使电流增大。当电压为520 V,在阳极尖端辉光放电稳定,且与液面之间形成锥形等离子体区域,因此,本文选择520 V作为初始电压,此时电流变化范围是35~45 mA。

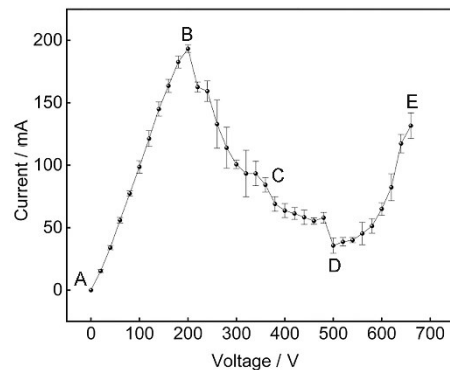


图2 GDP降解ACE溶液的电流-电压曲线  
Fig.2 Current-voltage curve under ACE solution degraded by GDP

## 2.2 放电电压对GDP降解ACE效率的影响

在不同电压下, 10 mg/L ACE 溶液降解率随 GDP 处理时间而变化的结果如图 3 所示。在 520~600 V, 降解率随着电压的升高而增大。其中, 当电压为 520 V 时, 经 40 min 处理后, ACE 降解率为 59.43%, 而当电压升高至 560 V 和 600 V 时, 降解率增加至 64.66% 和 87.89%。这是因为辉光放电过程中可以产生大量的  $O_3$ 、 $H_2O_2$ 、 $\cdot OH$  等强氧化活性物质, 并伴随紫外光辐射等作用于 ACE 溶液。升高放电电压会引起两电极间的场强上升, 自由电子的速度和能量更强, 与气态水分子反应概率增加, 有利于增强紫外光辐射和积累活性物质, 导致其与 ACE 分子的反应概率增大, 破坏 ACE 的结构, 有利于降解率的升高<sup>[24]</sup>。该结果与柯梁建等<sup>[30]</sup>的研究结果一致, 即随着电压的增加, 高能活性粒子数量增加, ACE 的降解率也逐渐增大。

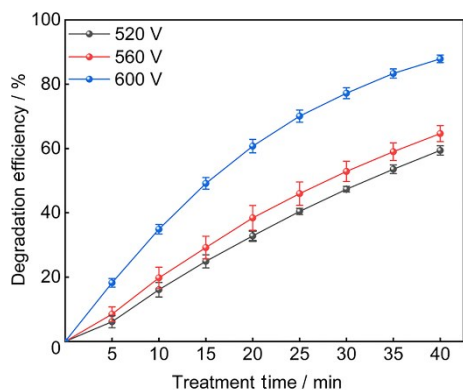


图 3 电压对 GDP 降解 ACE 降解率的影响 (彩色见网络版)  
Fig.3 Effect of voltages on the degradation efficiency of ACE by GDP (color online)

## 2.3 ACE 溶液 pH 对 GDP 降解 ACE 效率的影响

在不同 pH 下, 10 mg/L ACE 溶液降解率随 GDP 处理时间而变化的结果如图 4 所示。当初始 pH 为 3、7、11 时, ACE 经 GDP 处理 40 min 后的降解率分别为 89.62%、85.49% 和 88.50%。这种现象的原因是: (1) 酸性条件更有利于  $\cdot OH$  等活性物种的生成积累 (式(2)~(3)), 且 GDP 辉光生产的  $O_3$  还会和溶液中的  $H_2O_2$  发生过氧化反应生成  $\cdot OH$ <sup>[31]</sup>。此外, 在酸性条件下, GDP 产生的活性物质如  $\cdot OH$ , 氧化电极电势高, 氧化能力较强<sup>[32]</sup>。(2) 碱性条件易分解可能是由于 pH 升高后易发生碱催化水解<sup>[33]</sup>。因此, 酸性和碱性条件均有利于降解率的提高。

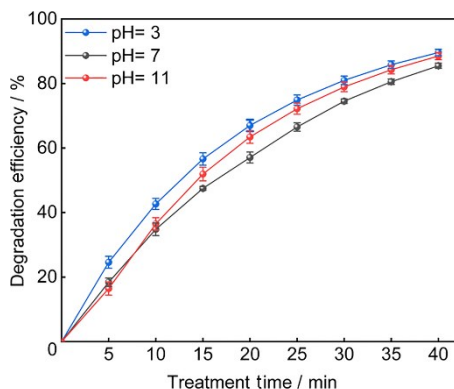


图 4 初始 pH 对 GDP 降解 ACE 降解率的影响 (彩色见网络版)

Fig.4 Effect of initial pH on the degradation efficiency of ACE by GDP (color online)

## 2.4 ACE 初始浓度对降解效率的影响

在不同初始浓度下, ACE 溶液降解率随 GDP 处理时间而变化的结果如图 5 所示。降解率随着初始浓度升高而逐渐降低。当初始浓度为 5 mg/L 时, 处理 40 min 后的降解率为 83.99%, 而浓度升高至 10 mg/L 与 20 mg/L 时, 降解率分别降低至 79.59% 和 66.01%。这是因为 ACE 浓度较低时, 有足够的  $\cdot OH$  与之反应, 当 ACE 浓度升高后, 需要更多  $\cdot OH$  反应, 而体系中活性物质如  $\cdot OH$  的数量是有限的, 因此, 需要 GDP 处理更长时间提供足够的  $\cdot OH$  与 ACE 反应<sup>[30]</sup>。此外, ACE 的初始浓度越大, 其对应的降解率相对越小, 说明 ACE 分子与自由基反应所得的中间产物也竞争自由基<sup>[34]</sup>。较高的 ACE 初始浓度会产生更多的中间产物, 需要更多的  $\cdot OH$ , 从而进一步降低了  $\cdot OH$  与 ACE 分子作用的机会。

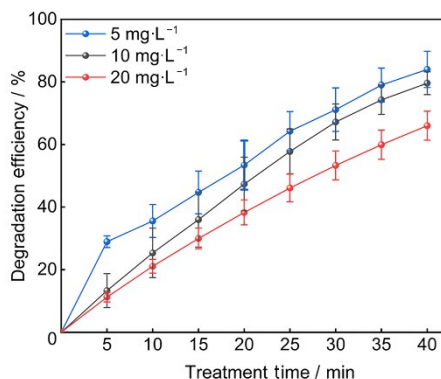


图 5 初始浓度对 GDP 降解 ACE 降解率的影响 (彩色见网络版)

Fig.5 Effect of initial concentration on the degradation efficiency of ACE by GDP (color online)

## 2.5 温度对GDP降解ACE效率的影响

温度对ACE降解率的影响如图6所示。结果表明,高温有利于ACE的降解。当温度为20℃时,处理40 min后的降解率为89.49%,随着温度升高至40℃与60℃时,降解率分别升高至93.83%和90.53%。这是因为高温有利于ACE的分解,且温度越高,ACE与活性物质发生反应的概率越大<sup>[33]</sup>。但当温度过高时,会使GDP产生的活性物质之间的相互作用增大,与ACE分子相互作用减小,导致降解率降低。

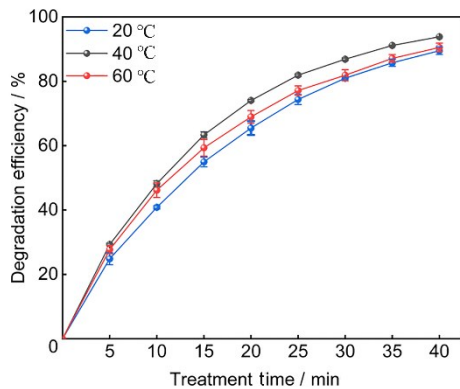


图6 温度对GDP降解ACE降解率的影响(彩图见网络版)  
Fig.6 Effect of temperature on the degradation efficiency of ACE by GDP (color online)

## 2.6 Fe<sup>2+</sup>对GDP降解ACE的催化作用

图7表明,Fe<sup>2+</sup>使GDP降解ACE降解率显著提高。经GDP处理5 min后,降解率高达68.83%,是对照的5.16倍。这是因为Fe<sup>2+</sup>可与GDP产生的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>发生芬顿(Fenton)反应产生大量的•OH,其氧化电位高达2.80 V,能够快速氧化分解水中的ACE分子,进而提高降解率,Fe<sup>2+</sup>催化历程如式(4)~

(6)<sup>[23]</sup>所示。

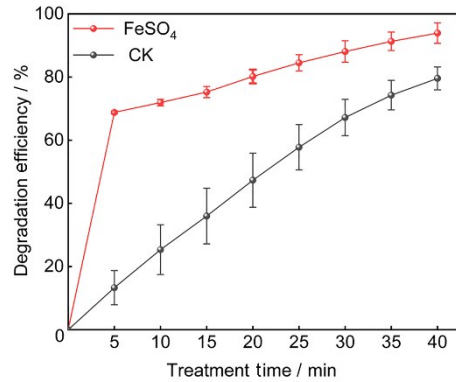
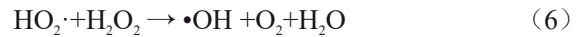
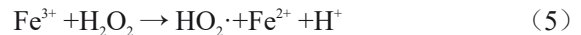


图7 Fe<sup>2+</sup>催化对GDP降解ACE降解率的影响  
(彩图见网络版)

Fig.7 Effect of Fe<sup>2+</sup> catalysis on the degradation efficiency of ACE by GDP (color online)

## 2.6 降解动力学

由表1~5和图8可见,ln(C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>)与处理时间的线性关系表明,ACE溶液降解规律符合降解一级动力学模型(R<sup>2</sup>>0.9),但Fe<sup>2+</sup>催化下拟合相关系数较低,为0.863 2。此外,ACE降解速率常数(k)受放电电压、pH、初始浓度、温度和催化剂的影响。在不同电压下,k<sub>600 V</sub>>k<sub>560 V</sub>>k<sub>520 V</sub>;在不同pH下,k<sub>pH 3</sub>≈k<sub>pH 11</sub>>k<sub>pH 7</sub>;在不同浓度下,k<sub>5 mg/L</sub>>k<sub>10 mg/L</sub>>k<sub>20 mg/L</sub>;在不同温度下,k<sub>40℃</sub>>k<sub>60℃</sub>>k<sub>20℃</sub>;在Fe<sup>2+</sup>催化作用下,k<sub>FeSO4</sub>>k<sub>CK</sub>;这与图3~7影响结果一致。GDP处理过程中产生的•OH可诱发后续中间产物的降解,属于自由基反应,这一规律与介质阻挡放电低温等离子体降解水中多菌灵降解规律具有一致性<sup>[35]</sup>。

表1 不同电压下一级动力学模型参数

Table 1 First-order kinetic model parameters under different voltages

电压 / V Voltage	回归方程 Regression equation	相关系数R <sup>2</sup> Correlation coefficient R <sup>2</sup>	降解速率常数 k / min <sup>-1</sup> Degradation rate constant
520	y = -0.022 9 x + 0.042 01	0.994 9	0.022 9
560	y = -0.026 4 x + 0.033 73	0.997 6	0.026 4
600	y = -0.052 8 x + 0.075 22	0.995 0	0.052 8

表 2 不同 pH 下一级动力学模型参数  
Table 2 First-order kinetic model parameters at different pH

pH	回归方程 Regression equation	相关系数 $R^2$ Correlation coefficient $R^2$	降解速率常数 $k / \text{min}^{-1}$ Dagradation rate constant
3	$y = -0.0561x + 0.00594$	0.9997	0.0561
7	$y = -0.0478x + 0.05611$	0.9949	0.0478
11	$y = -0.0563x + 0.04455$	0.9981	0.0563

表 3 不同浓度下一级动力学模型参数  
Table 3 First-order kinetic model parameters at different concentrations

浓度 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) Concentration	回归方程 Regression equation	相关系数 $R^2$ Correlation coefficient $R^2$	降解速率常数 $k / \text{min}^{-1}$ Dagradation rate constant
5	$y = -0.0434x + 0.00166$	0.9812	0.0434
10	$y = -0.0400x + 0.10242$	0.9847	0.0400
20	$y = -0.0267x + 0.02671$	0.9958	0.0267

表 4 不同温度下一级动力学模型及参数  
Table 4 First-order kinetic model parameters at different temperatures

温度 / $^{\circ}\text{C}$ Temperature	回归方程 Regression equation	相关系数 $R^2$ Correlation coefficient $R^2$	降解速率常数 $k / \text{min}^{-1}$ Dagradation rate constant
20	$y = -0.0561x + 0.02299$	0.9990	0.0561
40	$y = -0.0694x + 0.02074$	0.9995	0.0694
60	$y = -0.0579x + 0.02084$	0.9992	0.0579

表 5  $\text{Fe}^{2+}$  催化下一级动力学模型及参数  
Table 5 Parameters of the kinetic model under  $\text{Fe}^{2+}$  catalysis

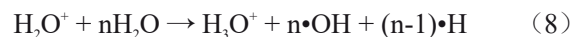
催化剂 / ( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) Catalyst	回归方程 Regression equation	相关系数 $R^2$ Correlation coefficient $R^2$	降解速率常数 $k / \text{min}^{-1}$ Dagradation rate constant
CK	$y = -0.0413x + 0.04226$	0.9917	0.0413
$\text{FeSO}_4$	$y = -0.0700x - 0.45015$	0.8632	0.0700

## 2.7 GDP 降解 ACE 过程中溶液的电化学性质

### 2.7.1 ACE 溶液的 pH、ORP 和 EC

pH 是衡量溶液酸碱性强弱的一个重要指标。从图 9(a)可知, pH 随 GDP 处理时间的延长而降低后缓慢上升。在 0~5 min 内, ACE 溶液 pH 从 7.02 快速降低至 4.55; 随后降低速率变慢, 在 10 min 时降到最低点 4.42; 之后缓慢上升, 在 40 min 时, pH 达 5.19。分析其原因, 随着处理时间的延长, 一方面水分子解离会产生大量的酸性物质  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ (式(7)~(8))等, 同时空气中产生的 RNS 溶解于水中会产生  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HNO}_2$  等物质(式(9)~(10)), 这些物质会导致溶液 pH 下降<sup>[36]</sup>。另一方面,  $\bullet\text{OH}$  等活性物质攻击 ACE 分子, 发生键的断裂和杂环开环等降解过程产生大量的羟基化中间产物和羧酸类小分子物质亦会导致 pH 减小; 随着处理时间

的延长, 这些中间产物与  $\bullet\text{OH}$  等高能活性粒子发生反应, 酸性物质被进一步消耗, 生成了  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 致使降解液 pH 值呈现减小后缓慢增大的趋势<sup>[37]</sup>。上述结果与孙艳<sup>[37]</sup>使用 GDP 降解 T-2 毒素和棒曲霉素的研究的结果基本一致。



ORP 是衡量水体或溶液中氧化剂和还原剂的相对强度。ORP 越高, 溶液的氧化能力越强, 对 ACE 的降解效果就越好<sup>[38]</sup>。从图 9(b)可知, 经 GDP 处理后, 溶液的 ORP 整体高于对照组。在 0~10 min 范围内, ACE 溶液 ORP 迅速从 -5 mV 升高至 151 mV; 随后 ORP 缓慢降低, 在 40 min 时,

ORP 为 105 mV。这是因为 GDP 降解过程中产生的大量如  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  等强氧化性物质可以使溶液的 ORP 升高<sup>[39]</sup>。而随着反应的进行, 产生了大量的

中间产物, 会消耗大量氧化剂, 导致 ORP 缓慢下降。

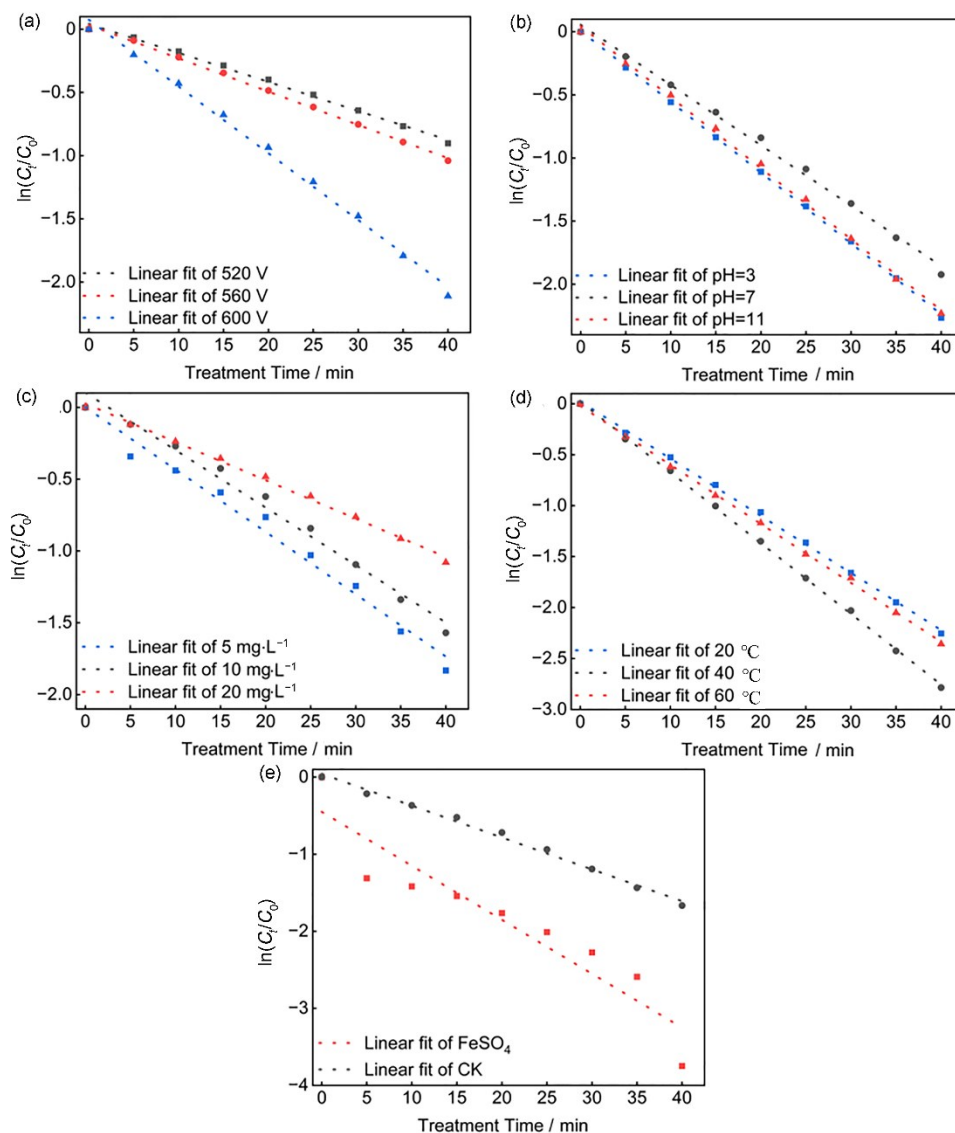


图 8 ACE 在不同条件下的降解动力学(彩图见网络版): (a) 放电电压; (b) 初始 pH; (c) 初始浓度; (d) 温度; (e)  $\text{Fe}^{2+}$   
Fig.8 Degradation kinetics of ACE under different conditions (color online): (a) discharge voltage; (b) initial pH; (c) initial concentration; (d) temperature; (e)  $\text{Fe}^{2+}$

EC 反映的是溶液电解质含量和与溶液的导电能力的高低。从图 9(c) 可知, EC 随 GDP 处理时间的延长而升高。在 0~5 min 内, 电解液 EC 快速从 1.58 mS/cm 升高至 1.91 mS/cm; 随后 EC 升高速率变慢并在 40 min 时达到最大值, 为 2.10 mS/cm。这主要是因为 GDP 放电过程中产生了大量带电粒子和活性物质, 如  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{HNO}_2$  和  $\text{HNO}_3$ , 且这些活性粒子具有较高的迁移率, 溶于水可导致 EC 的提高<sup>[36]</sup>; 此外, 整个 GDP 降解过程中, 会不断的有羟基化合物、小分子羧酸等中间产物产生, 使 EC 呈不断上升趋势。

### 2.7.2 ACE 溶液中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的浓度

由图 10 可知, ACE 溶液中  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{O}_3$  浓度均随 GDP 处理时间的延长而增加。其中,  $\cdot\text{OH}$  来源于高能电子对阳极气态水分子的撞击, 具有较强的反应活性、氧化性和非常短的寿命<sup>[40]</sup>。在图 10(a) 中, 5~15 min 内, ACE 溶液中的  $\cdot\text{OH}$  浓度快速从 5.27 上升至 11.97  $\mu\text{mol/L}$ , 随后缓慢升高, 并在 40 min 时, 达到最高点 12.96  $\mu\text{mol/L}$ 。 $\text{H}_2\text{O}_2$  是 GDP 处理过程中产生的主要的 ROS 之一, 主要来自  $\cdot\text{OH}$  的结合。有研究将二甲亚砜作为  $\cdot\text{OH}$  的捕获

剂加进溶液，经 GDP 处理后无法检测到  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，充分说明  $\cdot\text{OH}$  是生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的底物<sup>[41]</sup>。图 10(b) 显示，ACE 溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度上升，从 0.043 mmol/L 升高至 12.46 mmol/L。 $\text{O}_3$  主要来源于  $\cdot\text{O}$  与  $\text{O}_2$  结合产生或是  $\text{O}_2$  电离后溶于溶液两种途径<sup>[42]</sup>。由图 10(c) 可知，5~20 min 内，ACE 溶液中的  $\text{O}_3$  浓度快速从 4.92 mg/L 上升至 8.83 mg/L，随后缓慢升高并在 40 min 时，达到最高点 10.32 mg/L。综合以上实验结果，GDP 处理之前只发现微量  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 ACE 溶液中，而经 GDP 处理后， $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  等 ROS 含量显著增加，这些活性物质在降解 ACE 等有机化合物方面非常有效。

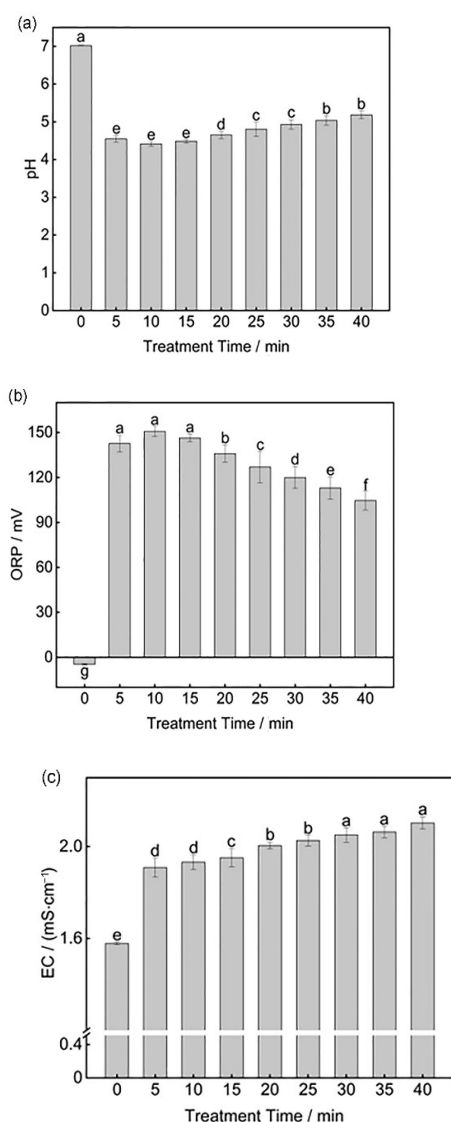


图 9 GDP 降解 ACE 过程中溶液的 pH(a)、ORP(b)、EC(c) (不同的字母表示显著差异 ( $p < 0.05$ ))

Fig.9 The pH (a), ORP (b), and EC (c) of the solution during the degradation of ACE by GDP (Different letters indicate significant differences ( $p < 0.05$ ))

由图 11 可知，ACE 溶液中  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度均随 GDP 处理时间的延长显著增加。经 GDP 处理 40 min 后， $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度分别从 0.07 mg/L 和 5.71 mg/L 上升至 6.35 mg/L 和 311.28 mg/L。 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  主要来自于 GDP 处理过程中  $\text{N}_2$  转化而产生的 NO 和  $\text{NO}_2$  被  $\cdot\text{OH}$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化形成<sup>[43]</sup>。此外，ACE 被大量活性物质攻击裂解也会产生  $\text{NO}_3^-$ 。

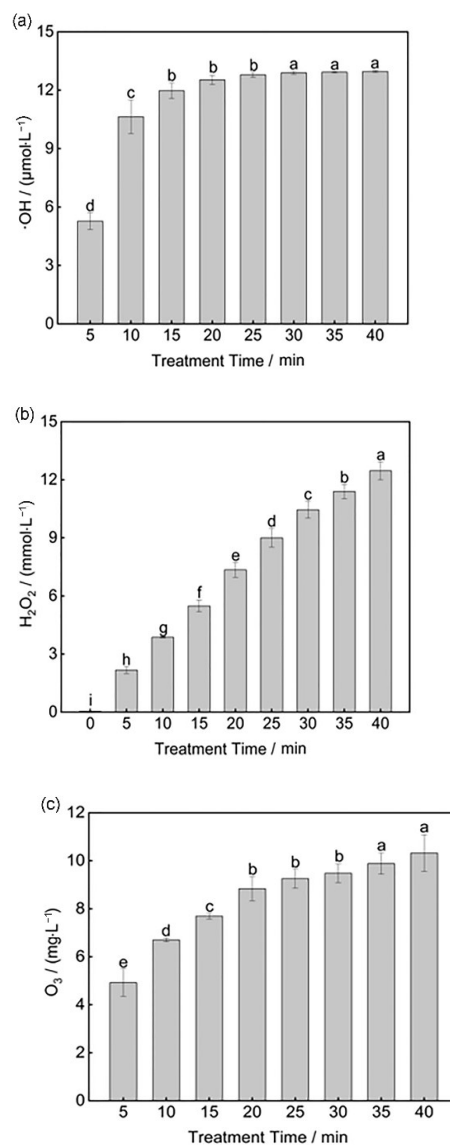


图 10 GDP 降解 ACE 过程中溶液的  $\cdot\text{OH}$ (a)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (b) 和  $\text{O}_3$ (c) 浓度 (不同的字母表示显著差异 ( $p < 0.05$ ))

Fig.10 Concentration of  $\cdot\text{OH}$  (a),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b), and  $\text{O}_3$  (c) during ACE degradation by GDP (Different letters indicate significant differences ( $p < 0.05$ ))

## 2.8 GDP 降解 ACE 机理研究

### 2.8.1 GDP 降解 ACE 过程中 HPLC 分析

10 mg/L ACE 溶液经 GDP 处理 0 min、20 min 和 40 min 时的液相色谱图如图 12 所示。ACE 标准

品在未处理时只有1个单峰存在( $R_t=5.42$  min), 峰高为29.95 mAU, 经GDP处理20 min或40 min后, 峰高分别降低至11.23 mAU和3.29 mAU, ACE的峰面积迅速减少。此外, 经GDP处理20 min和40 min的色谱图中在ACE主峰之前出现了许多大小不同的新峰, 这表明ACE被GDP降解的同时有新的降解产物出现, 推测可能是ACE降解后产生的羟基化产物和小分子羧酸类物质。

### 2.8.2 降解产物的鉴定及降解途径分析

用LC-MS正离子模式检测, 一级全扫描质谱图可得到较强的分子离子峰 $[M+H]^+$ 与 $[M+Na]^+$ , 通过对比GDP降解前后ACE溶液总离子流图, 再结合文献信息, 可以得出, MBC经GDP后产生了11种降解中间产物, 保留时间、相对分子质量、

分子离子质荷比、分子结构等信息如表6所示。

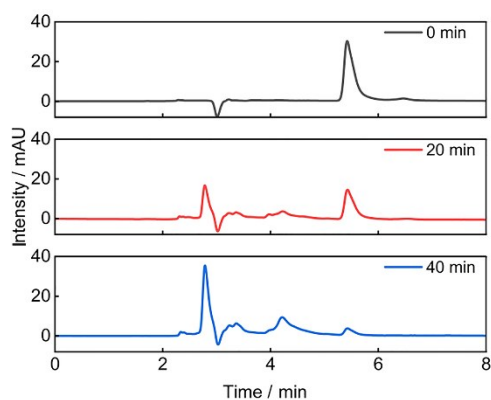


图12 GDP降解ACE溶液在不同时间时的液相色谱图  
Fig.12 Chromatogram of ACE solution degraded by GDP at different time

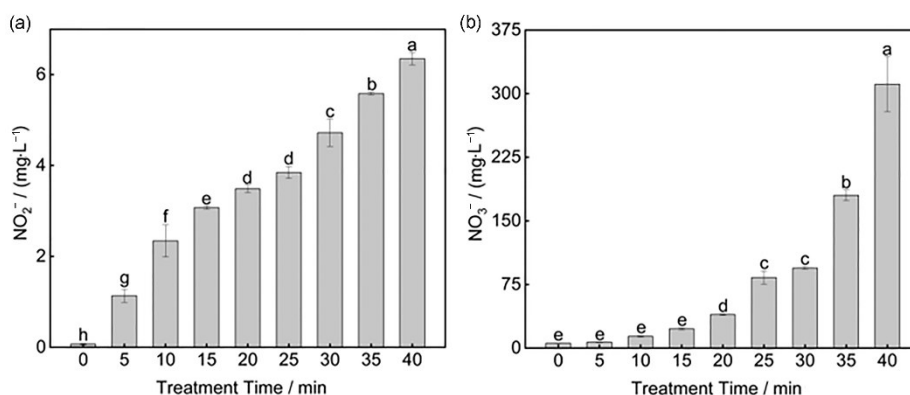


图11 GDP降解ACE过程中溶液的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(a)和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(b)浓度(不同的字母表示显著差异( $p < 0.05$ ))  
Fig.11 Concentration of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (a) and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (b) in solution during ACE degradation by GDP (Different letters indicate significant differences ( $p < 0.05$ ))

表6 GDP降解ACE的降解产物信息  
Table 6 Information on the degradation products of ACE by GDP degradation

物质 Products	保留时间 $R_t$ / min Retention time	分子量 Mass	质荷比 $m/z$ Mass-to charge ratio	分子式 Molecular formula	结构式 Structural formula
ACE	3.879	222	223.074 3	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	
C <sub>1</sub>	3.392	238	239.069 5	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O	
C <sub>2</sub>	3.396	143	144.002 6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClNO	
C <sub>3</sub>	2.337	156	179.036 9	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub>	
C <sub>4</sub>	3.838	127	128.007 6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClN	
C <sub>5</sub>	0.620	197	198.097 8	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub>	

续表

物质	保留时间 $R_t$ / min	分子质量	质荷比 $m/z$	分子式	结构式
Products	Retention time	Mass	Mass-to charge ratio	Molecular formula	Structural formula
$C_6$	0.627	170	171.088 7	$C_7H_7ClN_2O$	
$C_7$	4.684	141	142.159 2	$C_6H_4ClNO$	
$C_8$	0.397	157	158.964 4	$C_6H_4ClNO_2$	
$C_9$	0.420	163	164.920 5	$C_6H_{10}ClNO_2$	
$C_{10}$	0.777	188	189.113 2	$C_{10}H_{12}N_4$	
$C_{11}$	1.186	204	205.108 3	$C_{10}H_{12}N_4O$	

根据 ACE 降解产物的分子结构并结合文献信息, 推测 GDP 降解 ACE 的降解途径如图 13 所示。主要有两大类型, 第一种是  $\bullet OH$  的进攻, 如途径 a 与途径 b 所示,  $\bullet OH$  攻击 ACE, 分别通过取代侧链上的氢和脱去  $-C_3H_2N_2$  基团形成羟基加合物  $C_1$  和  $C_3$ ; 然后, 活性物质攻击  $C_1$  和  $C_3$  致使侧链 C-N 键氧化断裂形成 6-氯烟醇  $C_2$  [44] 和  $C_4$  [45]; 第二种是活性物质进攻 ACE, 如途径 c 和途径 d 所示, 其一是攻击 ACE 侧链发生氰基水解脱去 HCN 形成  $C_5$ ,  $\bullet OH$  攻击  $C_5$  致使 C-N 键断裂并发生羟基化反

应重排形成  $C_6$  [46], 之后,  $C_2$ 、 $C_4$ 、 $C_6$  被进一步氧化为 6-氯烟醛  $C_7$ 、6-氯烟酸  $C_8$  和 6-氯吡啶-3-羧酸  $C_9$  [33]; 其二是引发电子转移发生脱氯反应, 释放  $Cl^-$ , 形成  $C_{10}$ ,  $C_{10}$  通过氧化重排形成  $C_{11}$  [13], 之后进一步被氧化开环形成 5-硝基戊-2-烯酸。最终,  $C_1$ - $C_{11}$  等降解中间产物被  $\bullet OH$ 、 $\bullet H$  及  $\bullet O$  和  $O_2^-$ 、 $O_3$ 、 $H_2O_2$  等活性物质进一步氧化, 分解成甲醛、甲酸等小分子醛、酸类化合物, 最后降解为低毒或无毒的  $CO_2$ 、 $H_2O$ 、无机氮和氯盐等小分子物质, 彻底消除水体中的 ACE。

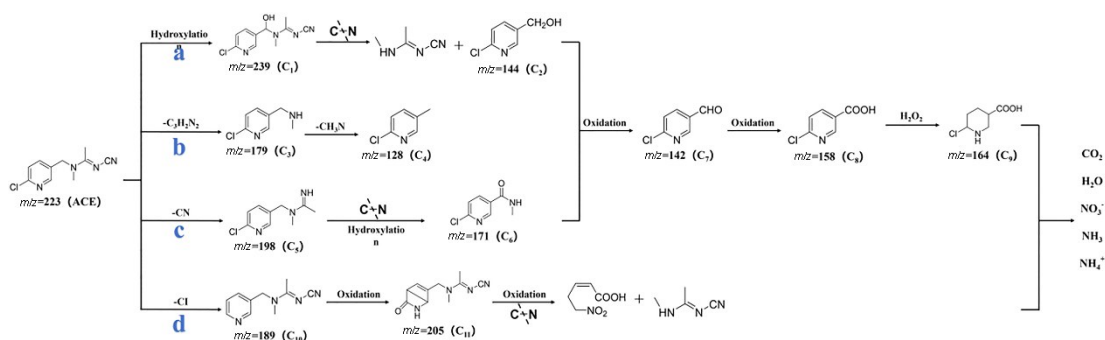


图 13 GDP 降解 ACE 后可能的降解途径  
Fig.13 The possible degradation pathways of ACE after GDP degradation

## 2.9 ACE 降解产物毒性评估

GDP 降解 ACE 不同时间后所得中间产物对小鲤鱼的毒性结果如表 7 所示。结果显示, 随 GDP 处理时间的增加, ACE 降解中间产物对小鲤鱼的毒性减小直至在降解 90 min 后失去毒性。未经 GDP 处理的 ACE 水体中, 小鲤鱼受到 ACE 毒性的

影响, 尾巴快速摆动, 在 5 min 内迅速游动肚皮翻白侧卧水底, 死亡率高达 100%, 而经 GDP 处理 30 min 的水体中, 小鲤鱼死亡率为 60%; 处理 60 min 的水体中, 小鲤鱼死亡率降低到 40%, 处理 90 min 及更长时间的水体中小鲤鱼没有死亡, 且在 24 h 内未察觉到其他异常。这亦可以证实 GDP 降解 ACE 的中间产物毒性低于 ACE 母体, 且最终被降解为

CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等无毒小分子。

表 7 不同处理时间下小鲤鱼的死亡率  
Table 7 Mortality rate of small carp at different treatment time

处理时间 / min	死亡鱼量 / 尾	死亡率 / %
Treatment time	Dead fish number	Mortality rate
0	5	100
30	3	60
60	2	40
90	0	0
120	0	0

### 3 结论

GDP能有效降解啉虫脒,放电电压、pH、浓度、温度均是影响ACE降解率的重要因素,升高放电电压、调节pH、降低浓度、升高温度均可显著提高ACE降解效果;Fe<sup>2+</sup>作为催化剂可显著提高降解率,降解率高达93.92%。GDP降解ACE的一级动力学模型回归系数R<sup>2</sup>均大于0.85。

GDP高效降解ACE主要归因于GDP产生的ROS(•OH、O<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和RNS(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)等大量活性物种不仅进攻ACE分子,而且使溶液酸化,EC和ORP增加。基于LC-MS分析,提出了GDP降解ACE后的11种主要中间产物,大部分降解中间产物会被•OH攻击致使其吡啶环开环和侧链断裂,氧化为有机小分子酸,最后被进一步氧化生成CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等小分子和简单的无机盐。通过鲤鱼存活实验证明了降解中间产物毒性显著低于母体。

GDP高效降解水体中ACE的过程中,条件温和,无需添加化学或生物试剂,操作简单,降解彻底,无二次污染,在废水处理领域有广阔的应用前景。GDP可作为ACE残留的安全高效降解的一种新方法,在环境保护和人类健康等面具有重要的意义。

**作者贡献声明** 董露露是本研究的实验设计者和执行人,负责论文数据采集与分析及论文撰写;刘鑫茹、李莹艳、乔艺颖、龙海涛参与实验构思;蒲陆梅是通信作者和实验负责人,主要负责论文方向的定夺、实验的指导、论文的最终修订、审阅及定稿等。所有作者均已阅读并认可该论文最

终的所有内容。

### 参考文献

- Murano H, Suzuki K, Kayada S, *et al.* Influence of humic substances and iron and aluminum ions on the sorption of acetamiprid to an arable soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 1478-1484. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.120.
- Grünwald B, Siefert P. Acetylcholine and its receptors in honeybees: involvement in development and impairments by neonicotinoids[J]. *Insects*, 2019, **10**(12): 420. DOI: 10.3390/insects10120420.
- Mackei M, Huber F, Sebök C, *et al.* Unraveling the acute sublethal effects of acetamiprid on honey bee neurological redox equilibrium[J]. *Scientific Reports*, 2024, **14**(1): 27514. DOI: 10.1038/s41598-024-79274-6.
- Zhang X D, Huang Y H, Chen W J, *et al.* Environmental occurrence, toxicity concerns, and biodegradation of neonicotinoid insecticides[J]. *Environmental Research*, 2023, **218**: 114953. DOI: 10.1016/j.envres.2022.114953.
- Liu J J, Li J, Yu W W, *et al.* Determination of cyclozaprid and paichongding residues in foods of plant origin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Se Pu*, 2025, **43**(3): 261-268. DOI: 10.3724/SP.J.1123.2024.04016.
- 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. DOI: 10.1021/acs.est.7b06388.
- Chen Y C, Ling J, Yu W F, *et al.* Identification of point and nonpoint emission sources of neonicotinoid pollution in regional surface water[J]. *Water Research*, 2024, **248**: 120863. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120863.
- 吕露, 吴声敢, 徐明飞, 等. 葡萄常用5种杀虫剂对典型陆生生物影响的初级风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2022, **17**(3): 222-234.  
LYU Lu, WU Shenggan, XU Mingfei, *et al.* Primary risk assessment of five common insecticides for grapes to typical terrestrial organisms[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, **17**(3): 222-234.
- Ma X, Xiong J J, Li H Z, *et al.* Long-term exposure to neonicotinoid insecticide acetamiprid at environmentally relevant concentrations impairs endocrine functions in zebrafish: bioaccumulation, feminization, and transgenerational effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(17): 12494-12505. DOI: 10.1021/

- acs.est.2c04014.
- 10 Ueyama J, Aoi A, Ueda Y, *et al.* Biomonitoring method for neonicotinoid insecticides in urine of non-toilet-trained children using LC-MS/MS[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2020, **37**(2): 304-315. DOI: 10.1080/19440049.2019.1696020.
- 11 Song Z L, Xu Y, Wu H H, *et al.* Superior photo-Fenton degradation of acetamiprid by  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pillared bentonite/L-cysteine complex: synergy of L-cysteine and visible light[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, **344**: 118523. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.118523.
- 12 Lu J M, Zhang Z, Lin X R, *et al.* Removal of imidacloprid and acetamiprid in tea (*Camellia sinensis*) infusion by activated carbon and determination by HPLC [J]. *Food Control*, 2022, **131**: 108395. DOI: 10.1016/j.foodcont.2021.108395.
- 13 Zheng R T, Yin T, Chen Z Z, *et al.* Degradation of imidacloprid and acetamiprid in tea (*Camellia sinensis*) infusion by ultraviolet light irradiation[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2023, **58** (4): 316-326. DOI: 10.1080/03601234.2023.2188850.
- 14 袁爱华. 臭氧化降解水中啉虫脒的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.  
YUAN Aihua. Study on the degradation of acetamiprid in aqueous solution by ozonation[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2014.
- 15 Elango D, Siddharthan N, Alaqeel S I, *et al.* Biodegradation of neonicotinoid insecticide acetamiprid by earthworm gut bacteria *Brucella intermedium* PDB13 and its ecotoxicity[J]. *Microbiological Research*, 2023, **268**: 127278. DOI: 10.1016/j.micres.2022.127278.
- 16 Yang H X, Zhang Y L, Chuang S C, *et al.* Bioaugmentation of acetamiprid-contaminated soil with *Pigmentiphaga* sp. strain D-2 and its effect on the soil microbial community[J]. *Ecotoxicology*, 2021, **30**(8): 1559-1571. DOI: 10.1007/s10646-020-02336-8.
- 17 Wang G L, Chen X, Yue W L, *et al.* Microbial degradation of acetamiprid by *Ochrobactrum* sp. D-12 isolated from contaminated soil[J]. *PLoS One*, 2013, **8** (12): e82603. DOI: 10.1371/journal.pone.0082603.
- 18 Sun S L, Guo J J, Zhu Z, *et al.* Microbial degradation mechanisms of the neonicotinoids acetamiprid and flonicamid and the associated toxicity assessments[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2024, **15**: 1500401. DOI: 10.3389/fmicb.2024.1500401.
- 19 Lu P, Boehm D, Bourke P, *et al.* Achieving reactive species specificity within plasma-activated water through selective generation using air spark and glow discharges [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, **14**(8): 1600207. DOI: 10.1002/ppap.201600207.
- 20 唐宏升, 李昭弟, 李琬, 等. 接触辉光放电等离子体对互隔交链孢的灭活机理及其动力学[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(3): 030401. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0105.  
TANG Hongsheng, LI Zhaodi, LI Wan, *et al.* Inactivation mechanism and kinetic of *Alternaria alternata* using contact glow discharge plasma[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(3): 030401. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0105.
- 21 赵鹏飞, 李敏睿. 辉光放电电解等离子体降解模拟染料废水碱性紫 16 的研究[J]. *精细化工中间体*, 2020, **50** (1): 66-69. DOI: 10.19342/j.cnki.issn.1009-9212.2020.01.016.  
ZHAO Pengfei, LI Minrui. Degradation of simulated dye wastewater basic violet 16 by glow discharge electrolytic plasma[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2020, **50**(1): 66-69. DOI: 10.19342/j.cnki.issn.1009-9212.2020.01.016.
- 22 李昭弟, 王婷, 李琬, 等. 辉光放电等离子体(GDP)对苹果汁中棒曲霉素(PAT)降解效果及对风味物质的影响[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2023, **41**(6): 060403. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0048.  
LI Zhaodi, WANG Ting, LI Wan, *et al.* Degradation of patulin and effect of flavor component in apple juice by glow discharge plasma (GDP) [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2023, **41**(6): 060403. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0048.
- 23 马云云, 龙海涛, 杜明远, 等. 辉光放电等离子体对葡萄汁中棒曲霉素的降解作用[J]. *生物技术进展*, 2019, **9** (2): 191-199. DOI: 10.19586/j.2095-2341.2018.0106.  
MA Yayun, LONG Haitao, DU Mingyuan, *et al.* Degradation of patulin in grape juice by glow discharge plasma[J]. *Current Biotechnology*, 2019, **9**(2): 191-199. DOI: 10.19586/j.2095-2341.2018.0106.
- 24 Long H T, Pu L M, Xu W B, *et al.* Inactivation of *Penicillium expansum* spores in apple juice by contact glow discharge electrolysis and its related mechanism[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2022, **80**: 103100. DOI: 10.1016/j.ifset.2022.103100.
- 25 洪滢, 史春薇. 甲基紫分光光度法测定羟基自由基含量 [J]. *当代化工*, 2012, **41** (3): 317-318. DOI: 10.13840/j.

- cnki.cn21-1457/tq.2012.03.006.
- HONG Yan, SHI Chunwei. Spectrophotometric determination of hydroxyl radical content with methyl violet[J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, **41** (3): 317-318. DOI: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2012.03.006.
- 26 章婷婷. 靛蓝二磺酸钠分光光度法测定空气中臭氧浓度的不确定度评定[J]. 环保科技, 2021, **27** (2): 40-43.  
ZHANG Tingting. Evaluation of uncertainty in determination of ozone concentration in air by Indigo disulfonate sodium spectrophotometry[J]. Environmental Protection and Technology, 2021, **27** (2): 40-43.
- 27 李燕云, 王子鉴, 潘星羽. 隔夜茶中亚硝酸盐含量检测与分析[J]. 现代食品, 2020(13): 222-224. DOI: 10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2020.13.072.  
LI Yanyun, WANG Zijian, PAN Xingyu. Determination and analysis of nitrite content in overnight tea[J]. Modern Food, 2020(13): 222-224. DOI: 10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2020.13.072.
- 28 李杰, 师丽萍. 酚二磺酸光度法测定硝酸盐氮方法误差分析[J]. 环境科学导刊, 2020, **39** (2): 86-89. DOI: 10.13623/j.cnki.hkdk.2020.02.012.  
LI Jie, SHI Liping. Error analysis of the method of measuring nitrate nitrogen by photometry of phenol disulfonic acid[J]. Environmental Science Survey, 2020, **39** (2): 86-89. DOI:10.13623/j.cnki.hkdk.2020.02.012.
- 29 蒲陆梅, 李国琴, 伏建明, 等. 辉光放电等离子体对农药毒性的消除作用[J]. 现代农药, 2008(1): 13-15.  
PU Lumei, LI Guoqin, FU Jianming, *et al.* Detoxification of aqueous pesticides by plasma with glow discharge[J]. Modern Agrochemicals, 2008(1): 13-15.
- 30 柯梁建, 卢秀圆, 王兴权, 等. 介质阻挡放电低温等离子体降解水中吡虫啉、啶虫脒和三唑磷的研究[J]. 食品工业科技, 2022, **43**(7): 262-272. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021060277.  
KE Liangjian, LU Xiuyuan, WANG Xingquan, *et al.* Degradation of imidacloprid, acetamiprid and triazophos in aqueous solution by dielectric barrier discharge low-temperature plasma [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, **43**(7): 262-272. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021060277.
- 31 任景俞. 水膜介质阻挡放电协同羟基金属氧化物降解有机污染物的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019. DOI: 10.26991/d.cnki.gdllu.2019.003490.  
REN Jingyu. Study on degradation of organic pollutants by water falling film dielectric barrier discharge combined with metal oxyhydroxides[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019. DOI: 10.26991/d.cnki.gdllu.2019.003490.
- 32 孙艳, 蒲陆梅, 龙海涛, 等. 辉光放电等离子体对水溶液中棒曲霉素的降解作用[J]. 食品科学, 2015(19): 29-33.  
SUN Yan, PU Lumei, LONG Haitao, *et al.* Degradation of patulin in aqueous solution by glow discharge plasma [J]. Food Science, 2015(19): 29-33.
- 33 林俊健. Fe<sup>3+</sup>掺杂纳米 ZnO/TiO<sub>2</sub>对啶虫脒和阿特拉津的光催化降解研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023. DOI: 10.27200/d.cnki.gkmlu.2023.000774.  
LIN Junjian. Photocatalytic degradation of acetamidine and Atrazine by Fe<sup>3+</sup>-doped nano-zinc oxide/titanium dioxide[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023. DOI: 10.27200/d.cnki.gkmlu.2023.000774.
- 34 Pu L M, Gao J Z, Yang W, *et al.* Oxidative degradation of 4-chlorophenol in aqueous induced by plasma with submersed glow discharge electrolysis[J]. Plasma Science and Technology, 2005, **7**(5): 3048-3050. DOI: 10.1088/1009-0630/7/5/017.
- 35 Wang J, Xing C R, Xia J, *et al.* Degradation of carbendazim in aqueous solution by dielectric barrier discharge cold plasma: identification and toxicity of degradation products[J]. Food Chemistry, 2023, **403**: 134329. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134329.
- 36 Arcega R D, Hou C Y, Hsu S C, *et al.* Reduction of pesticide residues in *Chrysanthemum morifolium* by nonthermal plasma-activated water and impact on its quality[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **434**: 128610. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128610.
- 37 孙艳. 辉光放电等离子体降解 T-2 毒素和棒曲霉素的研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2016.  
SUN Yan. Study on degradation of T-2 toxin and patulin by glow discharge plasma[D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2016.
- 38 Zheng Y P, Wu S J, Dang J, *et al.* Reduction of phoxim pesticide residues from grapes by atmospheric pressure non-thermal air plasma activated water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **377**: 98-105. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.058.
- 39 Sarangapani C, Scally L, Gulan M, *et al.* Dissipation of pesticide residues on grapes and strawberries using plasma-activated water[J]. Food and Bioprocess Technology, 2020, **13**(10): 1728-1741. DOI: 10.1007/s11947-020-02515-9.

- 40 Geng P Y, Lv J T, Zhao L X, *et al.* Online chemiluminescence determination of the hydroxyl radical using coumarin as a probe[J]. *Analytical Methods*, 2023, **15**(39): 5233-5238. DOI: 10.1039/D3AY01476B.
- 41 Hsieh K C, Wandell R J, Bresch S, *et al.* Analysis of hydroxyl radical formation in a gas-liquid electrical discharge plasma reactor utilizing liquid and gaseous radical scavengers[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, **14**(8): 1600171. DOI: 10.1002/ppap.201600171.
- 42 Piskarev I M. Corona electric discharge as a source of chemically active species[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2021, **41**(5): 1415-1434. DOI: 10.1007/s11090-021-10180-9.
- 43 Girard F, Badets V, Blanc S, *et al.* Formation of reactive nitrogen species including peroxyxynitrite in physiological buffer exposed to cold atmospheric plasma[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(82): 78457-78467. DOI: 10.1039/C6RA12791F.
- 44 姜艳艳. 介质阻挡低温等离子体降解水中啶虫脒的研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- JIANG Yanyan. The study on the degradation of acetamiprid in pesticide wastewater by the low-temperature plasam using dielectric barrier discharge[D]. Jinan: Shandong University, 2013.
- 45 Du Y H, Wen A Y, Wang H H, *et al.* Degradation of carbofuran and acetamiprid in wolfberry by dielectric barrier discharge plasma: kinetics, pathways, toxicity and molecular dynamics simulation[J]. *Chemosphere*, 2024, **353**: 141561. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141561.
- 46 刘静. 土壤中吡虫啉和啶虫脒的降解: 基于实验培养和场地观测的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2023.003245.
- LIU Jing. Understanding the degradation mechanisms of imidacloprid and acetamiprid in soil by synergizing laboratory incubation and field observations[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2023.003245.