

厌氧环境中硫化亚铁还原降解噻虫嗪的机制研究^①

靳翱玮^{1,2,3}, 沈连舟², 赵 创⁴, 邓翠雯^{1,3}, 黄应平^{1,3}, 王星皓^{2*}, 高 娟²

(1三峡大学生物与制药学院, 湖北宜昌 443002; 2中国科学院南京土壤研究所, 南京 211135; 3三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学), 湖北宜昌 443002; 4复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 厌氧环境中的非生物过程显著影响新烟碱类杀虫剂的去除和转化, 为探明其机制, 本研究以噻虫嗪(THI)为例通过厌氧模拟试验探讨了其在硫化亚铁(FeS)介导下的还原降解过程与机制, 并考察了 FeS 浓度、环境 pH、共存无机离子和腐殖酸等试验发现: FeS 在厌氧环境中能有效促使 THI 发生还原降解。THI 在酸性条件下的降解率显著高于碱性环境。无机离子中, Al^{3+} 和 NO_2^- 对 THI 降解表现抑制作用, 其他常规无机离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 NH_4^+ 等和有机组分腐殖酸均对 THI 降解无明显影响。在 FeS 介导的 THI 还原降解过程中, $\text{Fe}(\text{II})$ 和硫空位是主要的还原活性位点, 硫空位首先与 THI 分子的硝基官能团相互作用发生电子传递, 进而促使 $\text{Fe}(\text{II})$ 将电子传递给 THI 发生还原作用。鉴定 FeS 还原 THI 的降解产物, 本研究提出了 THI 的还原脱硝和还原脱氯降解途径。

关键词: 新烟碱类杀虫剂; 噻虫嗪; 硫化亚铁; 厌氧还原

中图分类号: X592 文献标志码: A

Mechanism of Reductive Degradation of Thiamethoxam by Ferrous Sulfide Under Anaerobic Environment

JIN Aowei^{1,2,3}, SHEN Lianzhou², ZHAO Chuang⁴, DENG Cuiwen^{1,3}, HUANG Yingping^{1,3}, WANG Xinghao^{2*}, GAO Juan²

(1 College of Biological and Pharmaceutical Sciences, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China;

2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 3 Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China; 4 Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Abiotic processes in anaerobic environments exert a significant influence on the removal and transformation of neonicotinoid pesticides. This study aims to elucidate the underlying mechanisms by investigating the reduction and degradation process of thiamethoxam (THI) mediated by ferrous sulfide (FeS) through anaerobic simulation experiments. Furthermore, the effects of various factors, including FeS concentration, environmental pH, coexisting inorganic ions, and humic acid, are systematically assessed. The results showed that FeS could effectively promote the degradation of THI in an anaerobic environment. Under acidic conditions, the degradation rate of THI was significantly higher than that in alkaline environment, and the presence of inorganic Al^{3+} and NO_2^- ions significantly inhibited the degradation of THI, while no obvious effect on the degradation of THI was observed in the presence of Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} and NH_4^+ and humic acid. Mechanistic studies have shown that $\text{Fe}(\text{II})$ and sulfur vacancies are the main reductive active sites, in which sulfur vacancies could interact with the oxygen in nitro functional groups of THI molecules to promote the electron transfer between $\text{Fe}(\text{II})$ and THI. In addition, the degradation products of THI by FeS were identified, and the reduction and dechlorination degradation pathways of THI were proposed.

Key words: Neonicotinoid insecticides; Thiamethoxam (THI); Ferrous sulfide; Anaerobic reduction

新烟碱类杀虫剂(Neonicotinoids insecticides, NIs)因其具有杀虫谱广、活性高、用量少、持效长、

与其他传统农药无交互抗性而受到人们青睐, 被广泛用于农作物害虫防治。在过去的 20 年中, NIs 已占

^①基金项目: 国家自然科学基金项目(42177030 和 U21A20293)和中国科学院南京土壤研究所“十四五”自主部署项目(ISSAS2422)资助。

* 通信作者(wangxh@issas.ac.cn)

作者简介: 靳翱玮(1998—), 男, 贵州贵阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染治理。E-mail: jinaowei98@163.com

据约 25% 的全球杀虫剂市场与 80% 的种子处理市场^[1]。NII_s 进入环境会发生吸附解吸和迁移转化等多种行为。在施用初期, 未被植物吸收的 NII_s 通过吸附作用在土壤中富集。NII_s 具有高水溶性和高流动性, 容易从土壤中解吸, 经地表径流或排水浸出而最终进入水体^[2]。随着 NII_s 大量投入使用, 由于其在环境中的降解周期长, 在中性和酸性条件下耐水解^[3], 水体中残留的 NII_s 浓度逐年增加, 并在水生生物体内积累, 进而通过饮用水或食物链的形式进入人体, 导致人类暴露风险和生态风险提高^[4]。研究人员在中国华南地区珠江广州段、广州市城市航道和广东珠江 3 条干流中均检测到高浓度 NII_s 残留, 其中吡虫啉和噻虫嗪检出率较高, NII_s 平均残留浓度为 154 ng/L^[5]。

NII_s 可通过化学和生物途径降解, 在酸性或中性条件下, NII_s 相对稳定, 而在碱性条件下, NII_s 能被快速水解^[6]。Wang 等^[7]观察到水稻土在氧化过程中能够产生大量羟基自由基(·OH)降解 NII_s。Mori 等^[8]发现在好氧环境下, 活性菌种嗜染料菌属(*Pigmentiphaga*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)和剑菌属(*Ensifer*)在纯菌培养体系中能够促使 NII_s 快速降解。然而, 在厌氧环境中, NII_s 的降解途径和产物还有待研究。

铁是自然界分布最广泛的元素之一, 硫铁矿物广泛存在于多种无氧和微氧环境中, 如稻田土壤、地下水、湖泊、江河海口沉积物中。在淹水稻田土壤或地下水等环境中, 由于微生物呼吸作用消耗水中溶解氧, 形成厌氧环境, 其中含量丰富的硫铁元素会被硫酸盐还原菌(Sulfate reducing bacteria, SRB)和铁还原菌(Ferric reducing bacteria, FRB)还原形成还原性的 S²⁻ 和 Fe²⁺, 二者进一步发生化学沉淀作用生成硫化亚铁(FeS)矿物^[9]。因 FeS 具有卓越的还原重金属(如 Cr(VI)、U(VI)、Tc(VII)等)能力, 已经被广泛应用于重金属的环境修复中^[10-11]。也有报道, 由厌氧到好氧转化过程中, FeS 的氧化过程会产生大量自由基, 从而氧化土壤环境中毒性 As(Ⅲ)为低毒的 As(Ⅴ), 进而减少砷对环境的危害^[12]。目前, 关于 NII_s 在厌氧条件下 FeS 介导的非生物还原转化机制尚不明晰。

噻虫嗪(Thiamethoxam, THI)作为第二代 NII_s 的典型代表, 其在土壤和地下环境中的检出率和残留水平高, 潜在危害性已经被多次报道^[13]。本研究基于铁地球化学过程, 模拟地下环境中原位产生的 FeS, 并在厌氧条件下对 FeS 介导的 THI 还原降解机制进行了研究。其中, 利用光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)等结构表征技术研

究了 FeS 矿物的形貌结构和元素组成, 系统探究了 FeS 浓度、环境 pH、无机阴离子、无机阳离子和腐殖酸对 FeS 降解 THI 的影响, 并通过淬灭试验鉴定了主导 THI 还原降解的活性中心, 进而阐释了 THI 在 FeS 介导下的降解机理。本研究结果可为理解和优化土壤及地下水中新烟碱类农药的自然降解过程提供新的视角, 并为相关环境修复策略的制定提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

噻虫嗪标准品(THI, 99.7%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司, 分子式 C₈H₁₀ClN₅O₃S, 分子量 271.9 g/mol, 米白色至黄色固体, pKa 值 0.99 ± 0.10, 熔点 139.1°C, 蒸气压 6.6 × 10⁻⁶ mPa (25°C), 相对密度 1.57 (20°C), 水中溶解度 4.1 g/L(25°C)。醋酸钠(NaOAc)和十水合四硼酸钠(Na₂B₄O₇·10H₂O)用作 pH 缓冲盐。四水合氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)、腐殖酸(HA)、一水合草酸铵(C₂H₁₀N₂O₅·H₂O)、叔丁醇(C₄H₁₀O)、氯化钾(KCl)、二水氯化钙(CaCl₂·2H₂O)、氯化钠(NaCl)、六水合氯化镁(MgCl₂·6H₂O)、六水氯化铝(AlCl₃·6H₂O)、四水氯化亚锰(MnCl₂·4H₂O)、碳酸钠(Na₂CO₃)、硝酸钠(NaNO₃)、亚硝酸钠(NaNO₂)、2,2'-联吡啶(C₁₀H₈N₂)、氯化铵(NH₄Cl)、硫化钠(Na₂S·9H₂O)均为分析纯试剂。

1.2 材料制备与表征

参考前人^[14]报道, FeS 的制备在氮氢混合气氛($V_{N_2} : V_{H_2} = 9 : 1$)的手套箱内(ELECTROTEK, 英国)进行。首先, 将 72 mL 1.1 mol/L 的 Na₂S 溶液缓慢加入 120 mL 0.57 mol/L 的 FeCl₂ 中, 并在手套箱内混合 3 d; 然后, 将悬浮液转移至密封的聚丙烯瓶中, 并以 10 000 r/min 离心 10 min, 离心后样品转移回手套箱中, 并对上清液电导率进行测定, 随后用脱氧去离子水冲洗以取代上清液。重复上述过程直至电导率低于 200 μS/cm, 使用真空冷冻干燥器对沉淀物进行冷冻干燥, 得到试验所用的 FeS 样品。

通过 X 射线光电子能谱(XPS)、电感耦合等离子体-发射光谱(ICP-OES)、X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对制备的 FeS 样品表面元素价态、晶体结构和形貌进行测定。

1.3 THI 降解试验

为确保厌氧条件, 本研究中降解试验在氮氢混合气氛($V_{N_2} : V_{H_2} = 9 : 1$)的手套箱内进行。配制浓度为 200 μmol/L 的 THI 母液储存在棕色玻璃瓶中以便进行后续厌氧降解试验。

FeS 浓度影响试验: 取 9 个 15 mL 离心管作为反应容器并加入 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 THI 溶液, 向不同离心管内分别加入浓度 0.5、1、2 g/L 的 FeS 悬浮液, 使用磁力搅拌器在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、2 000 r/min 下对各离心管内反应溶液进行搅拌。在反应开始后的 0、30、60、120、240、360 min 时进行取样, 每次取样收集 0.5 mL 反应溶液于预先装有 0.5 mL 甲醇的 2 mL 离心管内, 以 14 000 r/min 离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜后用高效液相色谱仪对 THI 浓度进行检测。

反应体系 pH 影响试验: 根据 FeS 浓度试验结果, 选取 1 g/L FeS 悬浮液和 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 THI 溶液作为反应浓度, 考察不同 pH 对 FeS 还原降解 THI 的影响。分别选取 10 mmol/L 醋酸钠和硼酸钠缓冲盐配制成 pH 为 5、7、9 的缓冲溶液, 作为不同 pH 反应体系, 试验其余操作同 FeS 浓度影响试验。

共存离子影响试验: 本研究还探讨了无机阴离子 (Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^-)、无机阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 NH_4^+) 和不同浓度腐殖酸 (HA) 对 FeS 还原降解 THI 的影响。根据上述试验结果, 选择 FeS 悬浮液浓度为 1 g/L、THI 溶液浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 、pH 5 为最优反应条件进行试验, 试验中无机阴、阳离子浓度均为 10 mmol/L, HA 浓度设置为 0、5、10、20 mg/L, 试验其余操作同 FeS 浓度影响试验。

所有试验均设置 3 组平行。

1.4 淬灭试验

为探究 FeS 介导 THI 降解的机制, 分别选取草酸铵 (OA)、2,2'-联吡啶 (BPY) 和叔丁醇 (TBA) 进行淬灭试验, 其中 OA (0.05、0.25、0.5 mol/L) 用以验证硫 (S) 空位的还原贡献^[15]; BPY (0.5、2、8、32 mmol/L) 对 Fe(II) 具有强络合作用, 用以验证 Fe(II) 的还原贡献^[16]; TBA (0.05、0.1、0.2 mol/L) 能够与 $\cdot\text{OH}$ 反应, 用以验证是否有 $\cdot\text{OH}$ 的作用^[17]。

为验证溶解态 Fe(II) 的还原贡献, 选取 1 g/L FeCl_2 溶液和 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 THI 溶液, 在 pH 5 条件下进行试验, 在反应开始后的 0、30、60、120、240、360、1 200 min 时进行取样, 试验其余操作同 FeS 浓度影响试验。

1.5 THI 及其降解产物测定方法

采用高效液相色谱法 (HPLC, 安捷伦 1260 Infinity) 测定 THI 的浓度。色谱柱为 ZORBAX SB-C18 (4.6 \times 12.5 mm, 5-Micron, 安捷伦), 流动相甲醇: 水体积比为 50% : 50%, 流速为 0.8 mL/min, 检测波长 255 nm。采用高效液相色谱-串联质谱法 (HPLC-

MS/MS, AB SCIEX QTOF) 鉴定 THI 的降解产物。

1.6 溶解态 Fe(II) 和总铁 (T-Fe) 测定方法

采用 1,10-菲咯啉分光光度法分析反应体系中 Fe(II) 和 T-Fe 的浓度。在预定的时间间隔 (0、120、240、360、1 200 min) 内, 用等体积的 HCl (0.2 mol/L) 酸化 0.35 mL 样品, 然后将溶液与 0.1 mL 100 mmol/L 乙酸盐缓冲液 (pH 4.6)、0.1 mL NaF 溶液 (10 mmol/L) 和 0.1 mL 1,10-菲咯啉溶液 (1.5 g/L) 混合; 显色 10 min 后, 用紫外-可见分光光度计 (UV-2700, Shimazu Co. Ltd, 日本) 在波长为 510 nm 处测量样品。按照与上述相同的方法, 用盐酸羟胺 (100 g/L) 将 Fe(III) 还原为 Fe(II) 后, 分析 T-Fe 的含量。

1.7 数据处理与统计分析

文中数据结果均以均值 \pm 标准差表示, 采用 Excel 2019 和 Origin 2017 进行数据处理及作图。

2 结果与讨论

2.1 FeS 的表征

2.1.1 XRD 和 ICP-OES 分析 对合成的 FeS 矿物进行 XRD 表征以探究其晶体结构, 并将所得图谱与标准卡片 (FeS#15-0037) 进行对比, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 在 FeS 矿物的 XRD 能谱图中, $2\theta = 17.61^{\circ}$ 的位置有明显的衍射峰, 与标准卡片中 FeS 四方硫铁矿的 (001) 晶面相吻合^[18-21], $2\theta = 30.06^{\circ}$ 、 38.95° 、 50.43° 处的 3 个特征衍射峰分别对应 (101)、(111) 和 (112) 晶面, 表明本研究成功合成了 FeS 矿物。而 FeS 晶体主衍射峰较尖锐, 且无杂峰, 表明本次合成的 FeS 晶体具有良好的纯度及结晶度。此外, 通过 ICP-OES 测定, 发现 FeS 样品中 Fe 和 S 元素的质量分数分别为 69.84% 和 29.10%, 也表明本次制备的样品纯度较高。

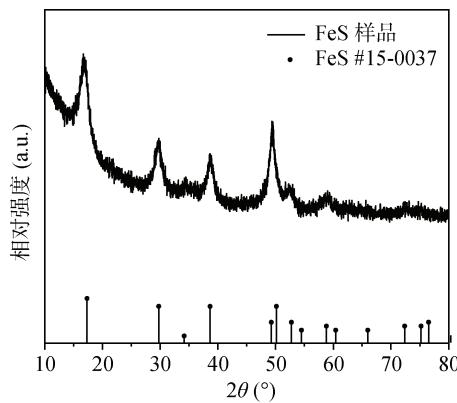


图 1 FeS 的 XRD 谱图
Fig.1 XRD spectra of FeS sample

2.1.2 XPS 分析 为探究本研究合成的 FeS 矿物的化学结构和元素表面价态, 对其进行 XPS 谱图分析, 结果如图 2 所示。Fe 2p 轨道(图 2A)的拟合结果显示, 在结合能为 732.52、723.80、718.90、710.44 eV 出现的特征峰代表 Fe(Ⅲ)-S 键, 而结合能为 721.42、720.13、708.62、707.02 eV 的特征峰代表 Fe(Ⅱ)-S 键, Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)的含量占比分别为 74.47% 与 25.53%。S 2p 图谱的拟合结果(图 2B)中, 结合能为 160.78、161.54 和 162.03 eV 的峰为 S^{2-} ; 结合能为 162.64、163.21 和 164.31 eV 的峰为 S_n^{2-} ($n \geq 4$), 结合

能为 165.82 和 166.92 eV 的峰为 S_n^{2-} ($n \geq 4$)。

XPS 结果表明, 本次合成的 FeS 矿物中 Fe 以 Fe(Ⅲ)和 Fe(Ⅱ)的形式存在, 其中 Fe(Ⅲ)-S 与四方硫铁矿-胶黄铁矿的相变过程密切相关^[22-23], 在此过程中, 晶体中的 Fe(Ⅱ)被 Fe(Ⅲ)取代, 形成 $Fe(Ⅱ)_xFe(Ⅲ)_{1-x}S$ 结构。此外, S 2p 图谱的拟合结果表明, FeS 中同时存在单硫化物和多硫化物。

2.1.3 TEM 分析 采用 TEM 对本研究合成的 FeS 矿物表面形貌进行观察, 结果如图 3 所示。本研究合成的 FeS 矿物呈现表面褶皱团聚的不规则球状, 并在

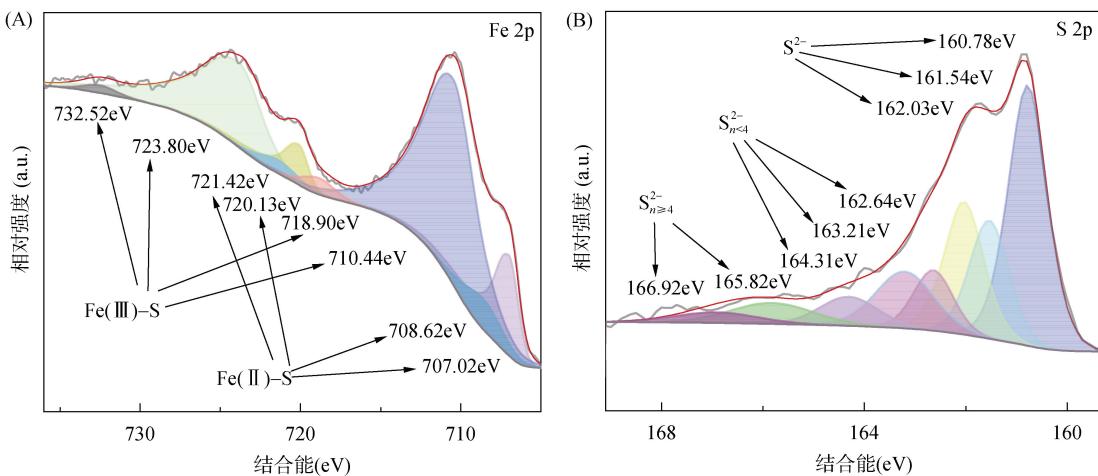
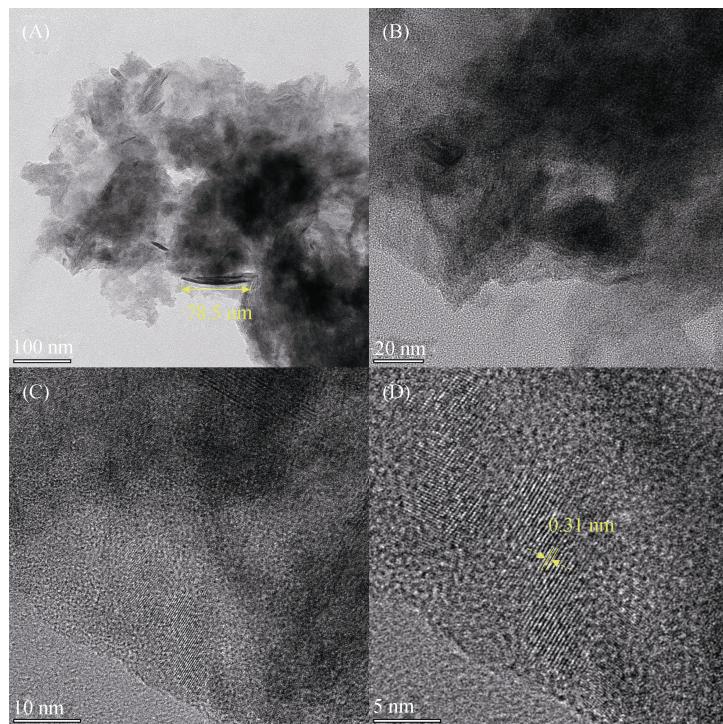


图 2 FeS 的 Fe 2p(A) 和 S 2p(B) XPS 谱图
Fig. 2 XPS spectra of Fe 2p(A) and S 2p(B) of FeS



(A: 1 000 nm; B: 20 nm; C: 10 nm; D: 5 nm)
图 3 不同标尺下的 FeS 矿物 TEM 图
Fig. 3 TEM plots of FeS at different scales

其周围有片状物质, 无定形和晶格条纹均有存在。结合 FeS 矿物的 XRD 谱图分析, 其为(001)片状和(112)晶面等主要矿相^[24], 片状结构平均长度为 78.5 nm, 晶格条纹平均间距为 0.31 nm。

2.2 厌氧条件下 FeS 矿物对 THI 的还原降解

2.2.1 不同浓度 FeS 和 pH 对 THI 降解的影响 在模拟厌氧条件下, 加入不同浓度 FeS 后 THI 降解情况如图 4A 所示。在无 FeS 参与反应时, THI 在厌氧条件下不降解; 而在添加 0.5 g/L 的 FeS 后, 反应 6 h 后 THI 降解率提高到 81.1%; 当 FeS 添加浓度为 1.0 和 2.0 g/L 时, 反应 360 min 后 THI 几乎完全降解。该结果表明, 高浓度的 FeS 使得 THI 能够被快速还原降解。

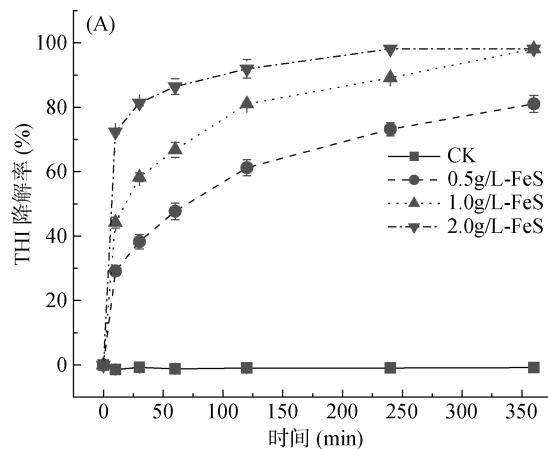
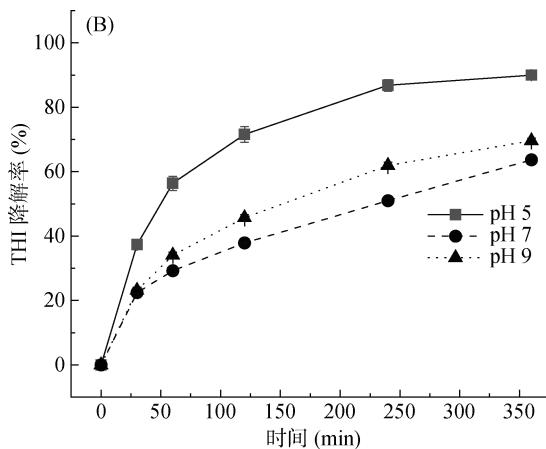


图 4 不同浓度 FeS(A)和不同 pH 条件(B)下 THI 厌氧还原降解率变化情况
Fig. 4 Anaerobic reduction degradation rates of THI under different FeS concentrations (A) and pH values (B)

2.2.2 共存离子对 THI 降解的影响 环境中天然有机物和无机阴、阳离子的存在可能对 FeS 介导的 THI 降解存在影响^[27-28], 因此, 本研究选择腐殖酸(HA)作为代表性天然有机质, 选择 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 NO_2^- 作为代表性无机阴离子, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 NH_4^+ 作为代表性无机阳离子, 探究在这些有机质或离子存在的条件下 FeS 对 THI 降解的影响。如图 5A 所示, HA 对 FeS 介导的 THI 降解没有明显影响, 当加入 5、10 和 20 mg/L 的 HA 时, 反应 360 min 后 THI 降解率分别为 90.3%、89.3% 和 92.8%。

无机阳离子的存在对 FeS 介导的 THI 降解具有不同程度的影响(图 5B), 反应 360 min 后各体系 THI 降解率顺序为: $\text{Fe}^{2+}(91.2\%) > \text{Na}^+(90.5\%) > \text{Mn}^{2+}(86.3\%) > \text{Mg}^{2+}(83.3\%) > \text{NH}_4^+(83.0\%) > \text{K}^+(81.8\%) > \text{Ca}^{2+}(80.8\%) > \text{Al}^{3+}(47.0\%)$, 其中 Ca^{2+} 与 Al^{3+} 对 THI 降解抑制最为明显。由于 FeS 的零点电荷电位 pH_{PZC} 为 7.5^[21], 在 pH 5 时, Ca^{2+} 不仅可与表面带有正电的 FeS 聚集沉淀, 而且在厌氧条件下其可与 FeS 表面的 $\text{Fe}(\text{II})$ 竞争 $\text{S}(\text{-II})$, 使结构态 $\text{Fe}(\text{II})$ 向离子态 $\text{Fe}(\text{II})$ 转化^[29]。加

我国南方地下水 pH 主要在 5.6~7.2^[25]。初始 pH 对铁基材料的反应体系具有显著影响, 因此本研究选用醋酸钠和四硼酸钠作为缓冲盐, 考察不同 pH(pH 5~9)对 THI 降解的影响, 结果如图 4B 所示。当 pH 为 7 时, 反应 360 min 后 THI 降解率仅为 63.7%; 当 pH 为 9 时, THI 降解率达 69.6%; 而当 pH 为 5 时, THI 降解率高达 90%: 表明酸性条件有利于 THI 的降解, 而中性/碱性条件对该体系降解 THI 具有一定抑制作用。这可能是因为当 pH 低于 7.0 时, 高浓度 H^+ 有利于界面痕量 $\text{Fe}(\text{II})$ 溶解, 从而导致 FeS 表面更多硫空位的产生, 使得厌氧条件下 FeS 对 THI 的还原能力提高^[26]。



入 Al^{3+} 后, 反应体系 pH 从 5.0 上升至 5.8, 溶液 pH 有可能改变 FeS 表面的电学性质, 从而对 THI 的降解产生抑制作用^[30]。

此外, 本研究还考察了土壤环境中几种常见的共存阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 NO_2^-)对 FeS 介导的 THI 降解的影响(图 5C)。其中, NO_3^- 对 THI 的降解过程有轻微影响, 反应 360 min 后, THI 降解率能达 90.1%, 这与前人研究一致^[31]。 CO_3^{2-} 的存在对 THI 的降解具有一定抑制作用, 反应 360 min 后 THI 降解率为 77.2%, 这可能是因为 CO_3^{2-} 易与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应形成 HCO_3^- , 导致体系中活性自由基的减少^[26]。当与 NO_2^- 共存时, THI 的降解被显著抑制, 降解率仅为 13.1%。图 5D 显示在与 NO_2^- 共存时, NO_2^- 被快速转化, 而 THI 反应在 5 min 后被中止。这可能归因于 NO_2^- 可与 FeS 表面的 $\text{S}(\text{-II})$ 竞争 THI, 从而抑制 THI 降解^[32], 其反应方程式为 $\text{FeS} + 5\text{H}_2\text{O} + 9\text{NO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 9\text{NO} + 10\text{OH}^-$ 。同时, 加入 NO_2^- 后, 实测 pH 从 5.0 上升至 5.7, 这与 NO_2^- 与 FeS 反应导致 OH^- 释放有关。

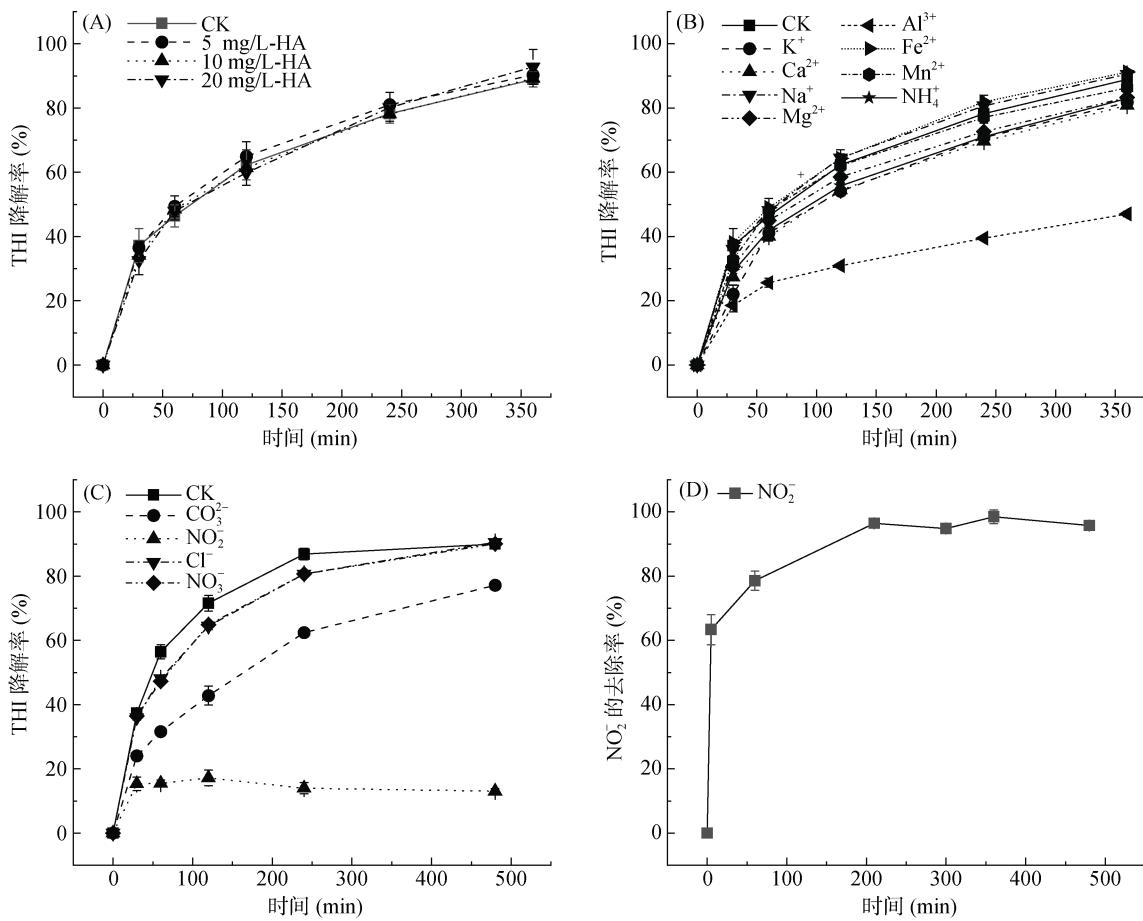


图 5 不同浓度 HA(A)、不同无机阳离子(B)和不同无机阴离子(C)对 THI 降解率的影响及 NO_2^- 存在时体系 NO_2^- 浓度的变化情况(D)

Fig. 5 Degradation rates of THI under different concentrations of HA (A), different inorganic cations (B) and inorganic anions (C), and change of NO_2^- concentration in the system(D)

2.2.3 FeS 还原降解 THI 的机制探究 由于 2,2'-联吡啶(BPY)对 Fe(II)有很强的络合能力, 因此其能快速螯合和钝化溶液和固相 Fe(II)。如图 6A 所示, 在厌氧 FeS 悬浮液中添加 0.5 mmol/L 的 BPY, 反应 360 min 后, THI 降解率从 88.9% 显著下降到 60.8%, 并随着 BPY 浓度增加到 32 mmol/L 时降解率下降到 13.1%。该结果证实 Fe(II)是 FeS 还原降解 THI 的主要活性中心, 是 THI 还原的最终电子供体。图 6B 为该体系中 Fe(II)和 T-Fe 的释放情况, 可见, 随着反应进行 FeS 中的铁以溶解态 Fe(II)的形式不断释放至溶液中, 反应 360 min 后溶液中 Fe(II)和 T-Fe 的浓度分别为 356 $\mu\text{mol/L}$ 和 386 $\mu\text{mol/L}$ 。为考察释放的溶解态 Fe(II)在厌氧条件下是否对 THI 的降解具有贡献作用, 因此选取浓度为 1 g/L 的 FeCl_2 进行探究, 结果如图 6C 所示, 溶解态 Fe(II)对 THI 并无降解作用。

草酸铵(OA)由于含有丰富的氧官能团, 容易与疏空位相结合, 通过添加 OA 可验证疏空位对 THI 还原降解的影响。图 6D 结果表明, OA 对 THI 降解

具有显著的抑制作用, 且高浓度的 OA 对 THI 降解的抑制作用更明显。与对照组相比, 当 OA 浓度为 0.05 mol/L 时, 反应 360 min 后 THI 的降解率从 88.9% 下降至 16.8%。此外, 当 OA 用量增加到 0.25 和 0.5 mol/L 时, THI 的降解几乎完全被抑制。这主要是由于 FeS 上疏空位对 THI 的硝基官能团具有结合作用, 从而增强了 THI 与 Fe(II)之间的电子传递过程, 即 FeS 上 Fe(II)作为电子供体将电子传递给 THI 发生还原降解。而 OA 的加入使其氧原子极易与 FeS 上的疏空位结合, 从而覆盖 FeS 表面的疏空位, 导致 THI 的降解完全被抑制^[17,33]。

已有研究报道, 厌氧条件下 FeS 上疏空位能够诱导 H_2O 分子产生·OH^[34], 因此, 本研究在反应体系中添加适量的·OH淬灭剂叔丁醇(TBA)以考察·OH对 THI 还原的贡献^[35]。如图 6E 所示, 随着 TBA 浓度增加, THI 的降解速率明显受到轻微影响, 因此推断, FeS 上 Fe(II)和疏空位是主要活性位点, 且溶解态 Fe(II)与自由基的贡献相对较小。

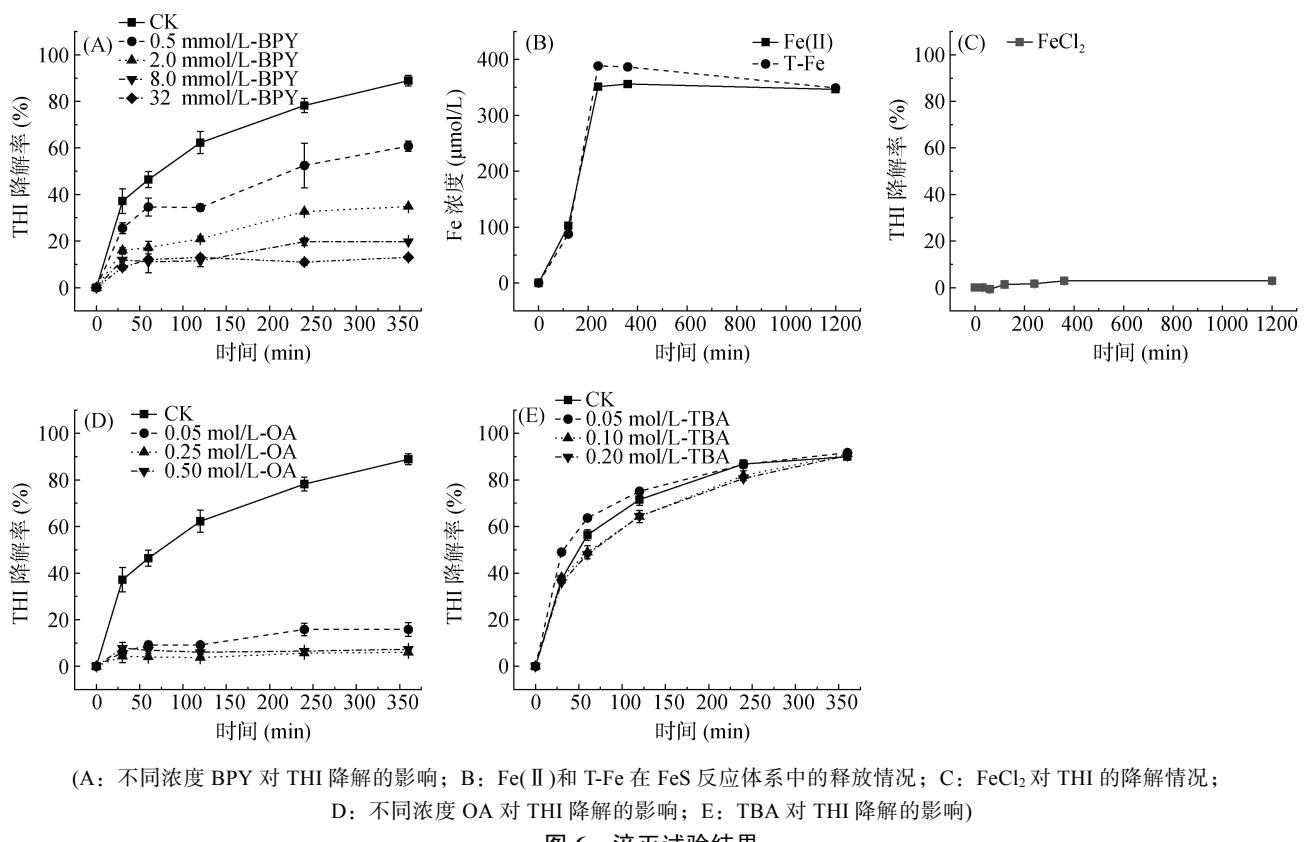


图 6 淬灭试验结果
Fig. 6 Quenching test results

2.2.4 降解途径 本研究采用 HPLC-MS/MS 检测 FeS 还原 THI 的降解产物，并提出了 THI 降解的可能途径，如图 7 所示。首先，THI 分子中的 $-\text{NO}_2$ 上带负电的 O 原子与 FeS 上带正电的硫空位结合，并发生电子转移使其断键，形成亚硝胺中间体，进一步亚硝基发生水解作用被消除转化为 $-\text{NH}_2$ ，形成对应的伯胺产物(P1)；随后， $-\text{NH}_2$ 官

能团会进一步发生还原脱胺基作用，脱硝基 THI(P2)；产物 P2 的胺基会进一步发生水解反应，形成尿素-THI 代谢产物(P3)；在厌氧还原条件下，噻虫嗪中的五元噻唑环上的 $-\text{Cl}$ 基团也会被 FeS 进一步还原去除，形成对应的脱氯产物(P4)^[36-37]。综上，本研究提出 FeS 还原降解 THI 的两条路径：还原脱硝和还原脱氯。

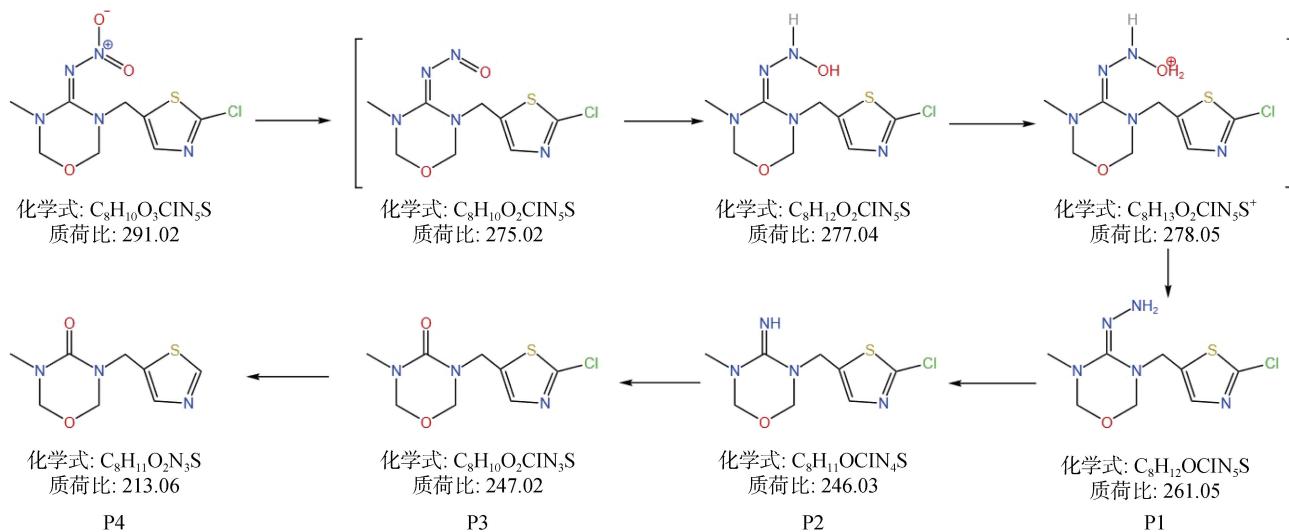


图 7 FeS 降解 THI 的转化途径
Fig. 7 Proposed transformation pathways involved in THI degradation by FeS

3 结论

模拟厌氧环境中, THI 能够被 FeS 快速还原降解, 且在酸性条件下反应更为迅速; 当与 Al^{3+} 或 NO_2^- 共存时, THI 的还原降解被明显抑制, 而其他环境因子影响较小。FeS 表面的 Fe(II) 和硫空位是 FeS 还原降解 THI 的主要反应活性位点, 硫空位与 THI 的硝基官能团相互作用, 从而引发 THI 的还原降解。FeS 还原降解 THI 主要形成还原性副产物, 通过鉴定, 本研究进一步提出了 THI 还原脱硝和还原脱氯两条主要降解途径。

参考文献:

- [1] Jeschke P, Nauen R, Schindler M, et al. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(7): 2897–2908.
- [2] Liu Z K, Zhang F X, Gao S, et al. Neonicotinoid insecticides in paddy fields: Dissipation dynamics, migration, and dietary risk[J]. Chemosphere, 2024, 359: 142371.
- [3] Morrissey C A, Mineau P, Devries J H, et al. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review[J]. Environment International, 2015, 74: 291–303.
- [4] Alsafran M, Rizwan M, Usman K, et al. Neonicotinoid insecticides in the environment: A critical review of their distribution, transport, fate, and toxic effects[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108485.
- [5] Yi X H, Zhang C, Liu H B, et al. Occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface water and sediment of the Guangzhou section of the Pearl River, South China[J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 892–900.
- [6] Zhang P, Ren C, Sun H W, et al. Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms[J]. Science of the Total Environment, 2018, 615: 59–69.
- [7] Wang W C, Huang D Y, Wang D X, et al. Extensive production of hydroxyl radicals during oxygenation of anoxic paddy soils: Implications to imidacloprid degradation[J]. Chemosphere, 2022, 286: 131565.
- [8] Mori T, Ohno H, Ichinose H, et al. White-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* metabolizes chloropyridinyl-type neonicotinoid insecticides by an N-dealkylation reaction catalyzed by two cytochrome P450s[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123831.
- [9] Cheng D, Neumann A, Yuan S H, et al. Oxidative degradation of organic contaminants by FeS in the presence of O_2 [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 4091–4101.
- [10] Gong Y Y, Tang J C, Zhao D Y. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review[J]. Water Research, 2016, 89: 309–320.
- [11] 姚远, 余光辉, 滕辉. 土壤铁氧化物-亚铁的相互作用及其环境影响研究进展[J]. 土壤, 2023, 55(4): 718–728.
- [12] Huang H, Ji X B, Cheng L Y, et al. Free radicals produced from the oxidation of ferrous sulfides promote the remobilization of cadmium in paddy soils during drainage[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(14): 9845–9853.
- [13] 程浩森, 成凌, 朱腾义, 等. 新烟碱类农药在土壤中环境行为的研究进展[J]. 中国环境科学, 2020, 40(02): 736–747.
- [14] Cheng D, Yuan S H, Liao P, et al. Oxidizing impact induced by mackinawite (FeS) nanoparticles at oxic conditions due to production of hydroxyl radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(21): 11646–11653.
- [15] She P, Liu Z N, Sun H, et al. Bio-inspired spinach-leaf-based Au/ZnO nanocomposites as photocatalyst[J]. Journal of Bionic Engineering, 2019, 16(6): 1080–1091.
- [16] Liu W, Liu J, Zhou P P, et al. Mechanisms for hydroxyl radical production and arsenic removal in sulfur-vacancy greigite (Fe_3S_4)[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 606(Pt 1): 688–695.
- [17] Zhu L J, Wang H, Sun J, et al. Sulfur vacancies in pyrite trigger the path to nonradical singlet oxygen and spontaneous sulfamethoxazole degradation: Unveiling the hidden potential in sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(15): 6753–6762.
- [18] Wang T, Liu Y Y, Liu B. The pH-sensitive oxygenation of FeS: Mineral transformation and immobilization of Cr(VI)[J]. Water Research, 2023, 233: 119722.
- [19] Rickard D, Luther G W. Chemistry of iron sulfides[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 514–562.
- [20] 肖文燕. FeS 和 Fe/FeS 颗粒的制备、表征及用于水中 Cr(VI) 去除的试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [21] Wolthers M, Charlet L, van Der Linde P R, et al. Surface chemistry of disordered mackinawite (FeS)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(14): 3469–3481.
- [22] Mullet M, Boursiquot S, Abdelmoula M, et al. Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulfide ions with metallic iron[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(5): 829–836.
- [23] 沈连舟, 蔡月, 孙昭玥, 等. 纳米铁-生物质炭复合材料对苋菜吸收累积菲的影响[J]. 土壤, 2023, 55(4): 848–859.
- [24] 王涛. 有氧条件下地下水中的纳米硫化亚铁的非生物转化及其对 Cr(VI) 的去除性能[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- [25] 程新伟, 孙继朝. 珠江三角洲地区酸性地下水分布特征及其影响因素研究[J]. 地下水, 2017, 39(5): 25–27, 87.
- [26] Ma X Y, Cui X L, Zhang H, et al. Efficient catalyst prepared from water treatment residuals and industrial glucose using hydrothermal treatment: Preparation, characterization and its catalytic performance for activating peroxymonosulfate to degrade imidacloprid[J]. Chemosphere, 2022, 290: 133326.

- [27] 廖文娟, 彭薇, 吴聪, 等. 还原态蒙脱石结构 Fe(Ⅱ) 催化水铁矿转化特性及影响因素[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 469–478.
- [28] 胡敏, 李芳柏. 土壤微生物铁循环及其环境意义[J]. 土壤学报, 2014, 51(04): 683–698.
- [29] Qi Z L, Lim T T, Snyder S A, et al. Concomitant electro-Fenton processes in iron-based electrocoagulation systems for sulfanilamide degradation: Roles of Ca^{2+} in Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ) complexation and electron transfer[J]. ACS ES&T Water, 2022, 2(5): 778–785.
- [30] Hu H H, Bai Y, Zhou C W, et al. Nitrate chemodenitrification by iron sulfides to ammonium under mild conditions and transformation mechanism[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(22): 9804–9814.
- [31] Jiang M Y, Xu Z J, Zhang T T, et al. Synergistic activation of persulfate by FeS@SBA-15 for imidacloprid degradation: Efficiencies, activation mechanism and degradation pathways[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(30): 75595–75609.
- [32] Gordon A D, Smirnov A, Shumlas S L, et al. Reduction of nitrite and nitrate on nano-dimensioned FeS[J]. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 2013, 43(4/5): 305–322.
- [33] Chang Y H, Wu M C. Enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) by combined magnetic TiO_2 -based NFs and ammonium oxalate hole scavengers[J]. Catalysts, 2019, 9(1): 72.
- [34] Ling C C, Liu X F, Li M Q, et al. Sulphur vacancy derived anaerobic hydroxyl radical generation at the pyrite-water interface: Pollutants removal and pyrite self-oxidation behavior[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 290: 120051.
- [35] Lymar S V, Schwarz H A. Hydrogen atom reactivity toward aqueous tert-butyl alcohol[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(5): 1383–1389.
- [36] Patil P B, Raut-Jadhav S, Pandit A B. Effect of intensifying additives on the degradation of thiamethoxam using ultrasound cavitation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 70: 105310.
- [37] Li X Y, Zhang X Y, Zhang P, et al. Incorporation of N-doped biochar into zero-valent iron for efficient reductive degradation of neonicotinoids: Mechanism and performance[J]. Biochar, 2023, 5(1): 78.