

分类号：
学 号：20222007012

密 级：
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



棉秆生物炭负载钴氧化物活化过一硫酸盐降解 吡虫啉的研究

学位申请人

来芷伊

指 导 教 师

吴建宁副教授

刘志勇教授

申请学位门类级别

理学硕士

学科、专业名称

化学

研究方向

材料化学

所在学院

化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025年5月

分类号:

密 级:

学 号: 202222007012

单位代码: 10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文



棉秆生物炭负载钴氧化物活化过一硫酸盐降解 吡虫啉的研究

学 位 申 请 人

来芷伊

指 导 教 师

吴建宁副教授

刘志勇教授

申请学位门类级别

理学硕士

学 科 、 专 业 名 称

化学

研 究 方 向

材料化学

所 在 学 院

化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025年5月

**Study on the Activation of Peroxymonosulfate by Cobalt Oxide-
Loaded Cotton Stalk Biochar for Degradation of Imidacloprid**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Natural Science

By

Lai zhi-yi

(Advanced oxidation technology)

Dissertation Supervisor: A.P. Wu Jian-ning

Prof. Liu Zhi-yong

June,2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名： 来芷伊 时间： 2025 年 5 月 29 日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名： 来芷伊 时间： 2025 年 5 月 29 日

导师签名： 吴建予 时间： 2025 年 5 月 29 日

摘要

吡虫啉 (Imidacloprid, IMI) 作为典型新烟碱类杀虫剂, 具有较强水溶性, 由于其大量使用导致在土壤和水体中积累, 对生态系统及人类健康构成了潜在威胁。非均相过硫酸盐高级氧化工艺 (PS-AOPs) 具有氧化效率高、反应条件温和等优点, 在农药废水处理方面具有广阔的应用前景。针对传统非均相钴基催化剂金属易浸出、催化剂效率低等问题。本文通过碳载体改性及金属氧化物复合策略制备了生物炭(BC)负载四氧化三钴($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$)、氮掺杂生物炭(N-BC)负载四氧化三钴($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$)和氮掺杂生物炭负载钙钛矿型钴酸镧氧化物 ($\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}$) 催化剂。以 IMI 为目标污染物, 研究了催化剂活化过一硫酸盐 (PMS) 降解 IMI 的性能与机理, 具体研究内容和主要结论如下:

(1) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 的制备及活化 PMS 对 IMI 的降解研究

以棉花秸秆为碳源, 采用两步热解法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 催化剂, 用于活化 PMS 降解 IMI。在 PMS 浓度为 0.5 mM、催化剂投加量为 0.3 g/L 及 pH 为 7 时, IMI 在 40 min 时降解率达到 97.45%。反应体系中钴离子的浸出浓度 0.90 mg/L, 符合国家排放标准。自由基猝灭实验和电子顺磁共振 (EPR) 显示, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}/\text{PMS}$ 体系主要通过自由基途径降解 IMI, 贡献比为 88.59%, 其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为反应体系中的主要活性物种 (ROS)。利用超高效液相色谱-四极杆飞行时间串联质谱仪 (LC-MS) 鉴定了 IMI 降解过程中形成的中间产物, 根据 8 种可能的中间体提出了 IMI 的三种可能的降解路径。通过 ECOSAR 软件分析, 降解中间产物大多数最终转化为低毒或无毒物质。

(2) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$ 的制备及活化 PMS 对 IMI 的降解研究

通过两步热解法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$ 催化剂, 并通过活化 PMS 降解 IMI。在催化剂用量为 0.3 g/L、PMS 浓度为 5 mM、pH 值为 7 的条件下, 30 mg/L 的 IMI 溶液在 20 min 内降解了 98.21%, 40 min 后, 达到 100%。钴离子的浸出量为 0.74 mg/L, 证明了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$ 催化剂的稳定性进一步提高。氮掺杂后主要以吡啶氮、吡咯氮和石墨氮形式存在, 其中吡啶氮是主要的活性氮物种, 增强了 PMS 的活化。自由基猝灭实验和 EPR 测试表明, 以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为代表的自由基途径是降解 IMI 的主要途径, 其贡献率为 93.05%。利用 LC-MS 分析了 IMI 降解过程中形成的中间产物, 根据 9 种可能的中间体提出了 IMI 的三种可能的降解路径。通过 ECOSAR 软件分析, 降解中间产物大多数最终转化为低毒或无毒物质。

(3) $\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}$ 的制备及活化 PMS 对 IMI 的降解研究

以双氰胺为氮源制备 N-BC, 通过进一步优化镧与钴的比例和煅烧温度制备 $\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}$ 催化剂, 用于活化 PMS 活化降解 IMI。研究表明, 在催化剂用量为 0.3 g/L、PMS 浓度为 5 mM、中性 pH 7 条件下, 30 mg/L 的 IMI 在 20 min 内的降解率达 100%。镧的引入稳定了 LaCoO_3 钙钛矿结构、与钴协同提高了对 PMS 的活化性能。钴离子浸出浓度降低至 0.69 mg/L, 符合国家排放标准, 证明了 $\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}$ 催化剂稳定性的提高。EPR 测试和自由基猝灭实验证明, $\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}/\text{PMS}$ 体系中

生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在 IMI 降解过程中起重要作用，自由基途径贡献比提高至 97.51%。利用 LC-MS 鉴定了 IMI 降解过程中的主要中间产物，根据 9 种可能的中间体提出了 IMI 的三种可能的降解路径。通过 ECOSAR 软件分析，降解中间产物大多数最终转化为低毒或无毒物质。

关键词：高级氧化工艺；钴氧化物；氮掺杂生物炭；过一硫酸盐活化；吡虫啉

Abstract

Imidacloprid (IMI), as a typical neonicotinoid pesticide with strong water solubility, poses a potential threat to ecosystems and human health due to its accumulation in soil and water bodies as a result of its extensive use. The non-homogeneous persulfate advanced oxidation processes (PS-AOPs) have the advantages of high oxidation efficiency and mild reaction conditions, which have a broad application prospect in pesticide wastewater treatment. In order to address the traditional non-homogeneous cobalt-based catalysts, the metal is easy to leach and the catalyst efficiency is low. In this paper, biochar (BC)-loaded cobalt tetraoxide ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$), nitrogen-doped biochar (N-BC)-loaded cobalt tetraoxide ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$), and nitrogen-doped biochar-loaded calcite-type lanthanum cobaltate oxides ($\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}$) catalysts have been prepared by carbon carrier modification and metal oxide composite strategy. With IMI as the target pollutant, the performance and mechanism of catalyst-activated permonosulfate (PMS) for the degradation of IMI were investigated, and the details and main conclusions of the study are as follows:

(1) Preparation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ and degradation study of IMI by activated PMS

The $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ catalyst was prepared by a two-step pyrolysis method using cotton straw as a carbon source for the degradation of IMI by activated PMS. The degradation rate of IMI reached 97.45% in 40 min at a PMS concentration of 0.5 mM, a catalyst dosage of 0.3 g/L and a pH of 7. The degradation rate of cobalt in the reaction system was 0.90 mg/L, which was in compliance with the national emission standards. The leaching concentration of cobalt ions in the reaction system was 0.90 mg/L, which complied with the national emission standard. The free radical burst experiment and electron paramagnetic resonance (EPR) showed that the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}/\text{PMS}$ system degraded IMI mainly through the free radical pathway with a contribution ratio of 88.59%, in which $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ were the main reactive species (ROS) in the reaction system. The intermediates formed during IMI degradation were identified using ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry instrument (LC-MS), and three possible degradation pathways of IMI were proposed based on eight possible intermediates. Most of the degradation intermediates were eventually converted to low or non-toxic substances as analyzed by ECOSAR software.

(2) Preparation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$ and degradation study of IMI by activated PMS

The $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$ catalyst was prepared by a two-step pyrolysis method and degraded IMI by activated PMS. Under the conditions of catalyst dosage of 0.3 g/L, PMS concentration of 5 mM, and pH 7, the IMI solution of 30 mg/L was degraded by 98.21% in 20 min, and after 40 min, it reached 100%. The leaching of cobalt ions was 0.74 mg/L, which proved that the stability of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$ catalyst was further improved.

The nitrogen doping was mainly in the form of pyridine nitrogen, pyrrole nitrogen and graphite nitrogen, among which pyridine nitrogen was the main active nitrogen species, which enhanced the activation of PMS. The free radical quenching experiments and EPR tests showed that the free radical pathway represented by $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ was the main pathway for the degradation of IMI with a contribution of 93.05%. The intermediates formed during IMI degradation were analyzed by LC-MS, and three possible degradation pathways of IMI were proposed based on nine possible intermediates. Most of the degradation intermediates were finally converted into low or non-toxic substances as analyzed by ECOSAR software.

(3) Preparation of $\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}$ and degradation study of IMI by activated PMS

N-BC was prepared by using dicyandiamide as the nitrogen source, and $\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}$ catalysts were prepared by further optimizing the ratio of lanthanum to cobalt and the calcination temperature, which were used for the activation of PMS to activate the degradation of IMI. The study showed that the degradation rate of IMI at 30 mg/L reached 100% in 20 min under the conditions of catalyst dosage of 0.3 g/L, PMS concentration of 5 mM and neutral pH 7. The introduction of lanthanum stabilized the LaCoO_3 chalcogenide structure and synergized with cobalt to improve the activation performance of PMS. The leaching concentration of cobalt ions was reduced to 0.69 mg/L, which is in accordance with the national emission standard, proving the improvement of the stability of the $\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}$ catalyst. The EPR test and the free radical burst experiments proved that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ generated in the $\text{LaCoO}_3/\text{N-BC}/\text{PMS}$ system played an important role in the degradation of IMI, and the free radical pathway played an important role in the degradation of IMI, and the free radical pathway played an important role in the degradation of IMI. played an important role in the degradation of IMI, and the contribution ratio of the free radical pathway was increased to 97.51%. The main intermediates in the degradation process of IMI were identified using LC-MS, and three possible degradation pathways of IMI were proposed based on nine possible intermediates. Most of the degradation intermediates were finally converted into low or non-toxic substances as analyzed by ECOSAR software.

Key words: Advanced oxidation process; Cobalt oxides; Nitrogen-doped biochar; Permonosulfate activation; Imidacloprid

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 文献综述.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 水环境中新烟碱类农药污染现状及处理技术.....	2
1.2.1 新烟碱类农药污染现状.....	2
1.2.2 新烟碱类农药的危害.....	3
1.2.3 新烟碱类农药的处理技术.....	4
1.3 过硫酸盐高级氧化技术.....	6
1.3.1 过硫酸盐活化技术.....	6
1.3.2 PDS 活化技术处理废水研究.....	7
1.3.3 PMS 活化技术处理废水研究.....	8
1.4 生物炭的改性及其活化过硫酸盐的研究.....	8
1.4.1 生物炭的基本特性.....	8
1.4.2 非金属掺杂改性生物炭.....	9
1.4.3 金属掺杂改性生物炭.....	11
1.5 论文研究目的、意义及内容.....	13
1.5.1 研究目的及意义.....	13
1.5.2 论文的研究内容.....	14
1.5.3 技术路线.....	15
第 2 章 实验材料与方法.....	16
2.1 实验试剂与设备.....	16
2.2 实验设备.....	17
2.3 催化剂的表征方法.....	18
2.3.1 X-射线衍射 (XRD).....	18
2.3.2 X 射线光电子能谱 (XPS).....	18
2.3.3 扫描电子显微镜 (SEM).....	18
2.3.4 透射电子显微镜 (TEM).....	18
2.3.5 振动样品磁强计(VSM).....	18
2.3.6 原子吸收光谱仪.....	18

2.3.7 高效液相色谱-质谱联用仪 (HPLC-MS)	19
2.3.8 拉曼光谱 (Raman)	19
2.3.9 总有机碳分析仪 (TOC)	19
2.4 催化剂降解性能测试	19
2.4.1 标准曲线的建立	19
2.4.2 降解实验	20
2.4.3 环境因素的影响	20
2.4.4 循环稳定性测试	20
2.4.5 自由基鉴定实验	21
2.4.6 IMI 及其降解中间产物生态毒性测试	21
第 3 章 生物炭负载 Co_3O_4 活化 PMS 降解吡虫啉的研究	22
3.1 前言	22
3.2 催化剂的制备	22
3.2.1 生物炭 (BC) 的制备方法	22
3.2.2 催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 的制备方法	23
3.3 结果与讨论	23
3.3.1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 材料的形貌分析	23
3.3.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 材料的结构分析	24
3.3.3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 材料的催化性能	26
3.3.4 环境因素对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}/\text{PMS}$ 体系中 IMI 降解的影响	28
3.3.5 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}/\text{PMS}$ 体系活性氧物种鉴定实验	31
3.3.6 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 材料的循环性能及 TOC 测试	33
3.3.7 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 材料的磁性及离子浸出测试	33
3.3.8 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 材料的稳定性分析	34
3.3.9 DFT 计算	36
3.3.10 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}/\text{PMS}$ 体系降解 IMI 的中间体鉴定及降解路径	36
3.3.11 IMI 及降解产物的生态毒性分析	39
3.3.12 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BC}/\text{PMS}$ 体系降解 IMI 的机理图	40
3.4 本章小结	40
第 4 章 氮掺杂生物炭负载 Co_3O_4 活化 PMS 降解吡虫啉的研究	42
4.1 前言	42
4.2 催化剂的制备	43
4.2.1 氮掺杂生物炭 (N-BC) 的制备方法	43
4.2.2 催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-BC}$ 的制备方法	43

4.3 结果与讨论.....	43
4.3.1 Co ₃ O ₄ /N-BC 材料的形貌分析.....	43
4.3.2 Co ₃ O ₄ /N-BC 材料的结构分析.....	45
4.3.3 Co ₃ O ₄ /N-BC 材料的催化性能.....	47
4.3.4 环境因素对 Co ₃ O ₄ /N-BC/PMS 体系中 IMI 降解的影响.....	50
4.3.5 Co ₃ O ₄ /BC/PMS 体系活性氧物种鉴定实验.....	52
4.3.6 Co ₃ O ₄ /N-BC 材料的循环性能及 TOC 测试.....	54
4.3.7 Co ₃ O ₄ /N-BC 材料的磁性及离子浸出测试.....	54
4.3.8 Co ₃ O ₄ /N-BC 材料的稳定性分析.....	55
4.3.9 DFT 计算.....	57
4.3.10 Co ₃ O ₄ /N-BC/PMS 体系降解 IMI 的中间体鉴定及降解路径.....	58
4.3.11 IMI 及降解产物的生态毒性分析.....	60
4.3.12 Co ₃ O ₄ /N-BC/PMS 体系降解 IMI 的机理图.....	60
4.4 本章小结.....	61
第 5 章 氮掺杂生物炭负载 LaCoO ₃ 活化 PMS 降解吡虫啉的研究.....	62
5.1 前言.....	62
5.2 催化剂的制备.....	63
5.2.1 氮掺杂生物炭 (N-BC) 制备方法.....	63
5.2.2 氮掺杂生物炭负载钴镧双金属(LaCoO ₃ /N-BC)制备方法.....	63
5.3 结果与讨论.....	63
5.3.1 LaCoO ₃ /N-BC 材料的形貌分析.....	63
5.3.2 LaCoO ₃ /N-BC 材料的结构分析.....	64
5.3.3 LaCoO ₃ /N-BC 材料的催化性能.....	66
5.3.4 环境因素对 LaCoO ₃ /N-BC/PMS 体系中 IMI 降解的影响.....	69
5.3.5 LaCoO ₃ /N-BC/PMS 体系活性氧物种鉴定实验.....	70
5.3.6 LaCoO ₃ /N-BC 材料的循环性能及 TOC 测试.....	72
5.3.7 LaCoO ₃ /N-BC 材料的磁性及离子浸出测试.....	73
5.3.8 LaCoO ₃ /N-BC 材料的稳定性分析.....	74
5.3.9 DFT 计算.....	75
5.3.10 LaCoO ₃ /N-BC/PMS 体系降解 IMI 的中间体鉴定及降解路径.....	76
5.3.11 IMI 及降解产物的生态毒性分析.....	78
5.3.12 LaCoO ₃ /N-BC/PMS 体系降解 IMI 的机理图.....	79
5.4 本章小结.....	80
第 6 章 结论与展望.....	81

6.1 结论.....	81
6.2 展望.....	82
参考文献.....	83
附录 A.....	94
附录 B.....	95
附录 C.....	97
附录 D.....	99
致谢.....	102
作者简介.....	103

第1章 文献综述

1.1 引言

随着农业技术的进步和工业化的快速发展导致水源受到了不同程度污染。新烟碱类农药是继有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类杀虫剂之后的第四代杀虫剂，随着高毒农药在全球市场的退出，新烟碱类杀虫剂逐渐成为防治刺吸式口器害虫、小型鳞翅目和鞘翅目害虫最有效的一类杀虫剂^[1,2]。其主要用于防治水稻、小麦、棉花等作物上的刺吸式口器害虫。它通过作为烟碱乙酰胆碱受体（nAChRs）激动剂与乙酰胆碱受体选择性结合，与昆虫乙酰胆碱（ACh）产生竞争，阻断中枢神经正常传导，进而导致昆虫麻痹、死亡^[3]。由于新烟碱类杀虫剂的大量使用及其低挥发性、高水溶性和土壤中半衰期较长等特点，导致该类杀虫剂在不同环境介质中被频繁检出^[4]。现有研究表明，水体、沉积物、土壤、灰尘和大气颗粒物等环境介质均已受到新烟碱类杀虫剂不同程度的污染，特别是在全球水环境中已普遍检测到该类物质。研究发现，我国水体中新烟碱类杀虫剂大都处于 ng/L 的污染水平^[5,6]。

吡虫啉（IMI）作为第一代新烟碱类杀虫剂，是目前用量最大的新烟碱类杀虫剂，其每年世界原药总产量在 18000-20000 吨之间。在 IMI 生产过程中，随之而来的三废问题迫在眉睫，其中生产废水中含有大量丙烯腈，甲苯，N,N-二甲基酰胺（DMF）等，具有毒性大，成分复杂，难降解有机物浓度高，治理难度大等特点，属于典型的高浓度难降解有机废水，直接排放会严重污染环境^[7]。由于它们对环境的广泛污染和它们在非常低的剂量下杀死非靶标昆虫的效率，目前被确定为世界各地陆地和水生环境中昆虫和其他无脊椎动物数量减少的主要原因^[8]。这反过来又使它们成为以昆虫为食的物种如鸟类和鱼类减少的重要因素，以及它们对许多生物体的亚致死作用^[9,10]。对于人体健康的潜在影响方面，长期暴露含有 IMI 的环境中，可能对人类的精神系统、内分泌系统造成不良影响。研究表明，IMI 诱导线粒体功能障碍，导致氧化应激，进而影响细胞健康^[11]。几十年来农药的滥用、误用已成为制约我国农业绿色发展和保障生态环境可持续发展所面临的重要问题，其作为新污染物中的一类也已引起全球范围的广泛关注^[12,13]。因此，如何高效降解水体中的此类杀虫剂，防止废污水排放或再生水使用等给环境带来的二次污染是至关重要的。

1.2 水环境中新烟碱类农药污染现状及处理技术

1.2.1 新烟碱类农药污染现状

新烟碱类杀虫剂在使用后,大部分母体药物会通过喷雾漂移、种子包衣、土壤处理等方式进入土壤环境中,进而发生淋溶、地表径流和植物吸收等运移过程,继而会对地表水、饮用水源和地下水造成再次污染^[14]。农药喷洒和包衣种子播种等人类活动会将新烟碱类农药排放至大气中。由于新烟碱类农药难以挥发,它将主要存在于大气颗粒物(花粉、粉尘)中,继而释放入大气,从而引起大气污染。尽管新烟碱类农药在大气中含量较低,但危害仍不容忽视。大气中的新烟碱类化合物不仅会影响田间昆虫如蜜蜂、蝴蝶等,还会通过运输、沉降等作用对水体造成二次污染^[15]。此外,烟碱类杀虫剂在土壤中的积累与扩散、以及通过空气传播的特性,使其成为广泛的环境污染源。尽管该类杀虫剂能够有效控制害虫,但其在环境中的持久性和迁移性使得其成为水源、土壤和生态系统中的持续污染物,威胁着水生生物及其他非靶标生物的生存^[16]。

IMI 是一种硝基亚甲基类内吸杀虫剂,又称为新烟碱类杀虫剂,化学式为 $C_9H_{10}ClN_5O_2$ 。具有广谱、高效、低毒、低残留,害虫不易产生抗性,并有触杀、胃毒和内吸等多重作用。常温下为白色粉末状,分子量为 255.661,沸点是 $442.3^{\circ}C$,其作为一种新烟碱类杀虫剂,广泛应用于农业、园艺及公共卫生领域,尤其在防治作物害虫、蚜虫、跳蚤等方面发挥了重要作用。其高效的系统性毒性使得 IMI 成为全球最常用的杀虫剂之一。结构式如图 1-1 所示。

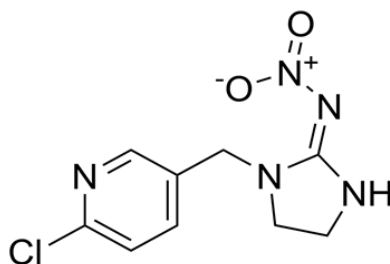


图 1-1 IMI 的结构式

Fig. 1-1 Structural formula of IMI

该农药通过植物根部吸收后,能够在植物体内分布并对害虫产生毒杀作用,因此被广泛用于水稻、玉米、棉花等农作物的保护。然而,IMI 的大规模使用导致了环境中广泛的污染问题,尤其是水体污染^[17]。由于 IMI 具有较强的水溶性,易通过农业径流进入地表水和地下水中,长期残留在水环境中,造成水体中的 IMI 浓度升高^[18]。当前,我国有关新烟碱类杀虫剂对环境污染的调查研究主要集中在南方地区的长江流域和珠江流域,其中,长江流域水体中该类杀虫剂的污染程度较其他地区更为严重,由于长江沿江地带是我国重要的农业区,农业生产实践中大量使用该类杀虫剂是造成残留水平较高的

直接原因。郭等人^[19]在松花江哈尔滨段水体和沉积物中分别检测到7种（IMI、噻虫嗪、噻虫胺、啉虫脒、氯噻啉、噻虫啉、呋虫胺）和4种（IMI、噻虫嗪、噻虫胺、啉虫脒）新烟碱类杀虫剂，总浓度范围分别为30.8-135 ng/L和0.61-14.7 ng/g，且支流水体中新烟碱类杀虫剂的浓度显著高于干流（ $p < 0.05$ ）。

三江平原作为我国最大的沼泽湿地分布区，崔等人^[20]在农田-河流-沼泽连续体中共检测到6种新烟碱类杀虫剂（IMI、噻虫嗪、噻虫胺、啉虫脒、烯啉虫胺和氯噻啉）其中IMI、噻虫嗪和噻虫胺普遍存在于不同环境介质中。土壤、水体和沉积物样品中新烟碱类杀虫剂的总浓度范围分别为2.23-136 ng/g、3.20-51.7 ng/L和1.53-8.40 ng/g。结果表明，新烟碱类杀虫剂的残留浓度对水生生物的风险值较低（ $RQs < 0.1$ ）。因此，持续使用新烟碱类杀虫剂将会导致其在土壤中不断积累，并能够通过地表径流迁移到河流水体，进而进入沼泽湿地，增加水生生物的生态风险。新烟碱类杀虫剂尤其是IMI在害虫防治中具有重要价值，但其环境残留及迁移特性可能对生态系统构成潜在风险，因此，寻找一种有效的方法降解水体中的残留IMI具有重要的意义。

1.2.2 新烟碱类农药的危害

新烟碱类杀虫剂由于其高效的内吸性和对昆虫中枢神经系统的特异性作用，广泛用于农业害虫防治。然而，其对生态系统的负面影响逐渐引起了科学界的广泛关注。

（1）对生态系统的危害

新烟碱类杀虫剂对传粉昆虫如蜜蜂的亚致死性影响尤为显著。首先，新烟碱类杀虫剂对传粉昆虫如蜜蜂的亚致死性影响尤为显著。Schwartz等人^[21]研究证明，即使是低剂量的暴露，新烟碱类化合物也会对蜜蜂的觅食能力、方向感和繁殖能力造成显著影响，进一步导致蜂群种群数量锐减。该类杀虫剂能够通过植物花粉和花蜜对蜜蜂产生亚致死性影响，例如改变其行为模式和导航能力，同时削弱其免疫系统，使其更容易受到寄生虫和病原体的侵袭。蜜蜂种群的衰退不仅威胁到以蜜蜂为主的传粉服务，也对依赖传粉作物（如水果、坚果和蔬菜）的农业生产构成严重威胁。

由于新烟碱类杀虫剂具有较强的水溶性，容易通过径流进入河流、湖泊等水体，造成广泛污染。在水生生态系统中，低浓度的新烟碱类杀虫剂即可对无脊椎动物（如水生昆虫、甲壳动物）造成毒性作用，影响其生长发育和繁殖能力^[22]。长期的低剂量暴露可能引发种群衰退，破坏水体食物链的稳定性。此外，新烟碱类杀虫剂的代谢产物在水体中降解缓慢，进一步加剧了其生态危害^[23]。

在土壤生态系统中，新烟碱类杀虫剂的残留在土壤中具有较高的持久性，其代谢产物会干扰土壤中的微生物群落结构和酶活性，影响土壤的碳氮循环和生态功能^[24]。这种干扰可能导致土壤质量下降，影响农作物的健康生长。研究表明，随着时间推移，新烟

碱类杀虫剂会与土壤颗粒紧密结合，形成难以降解的化合物，增加了对环境的影响^[25]。

(2) 对人类健康的危害

尽管新烟碱类杀虫剂对昆虫表现出高度选择性，但长期低剂量暴露可能对人类神经系统产生不良影响^[26]。研究表明，长期暴露可能导致神经毒性，尤其是在发育阶段的儿童中，这种风险更为突出。急性中毒可导致头痛、呕吐、昏迷等症状，而长期暴露则可能对神经系统、免疫系统及内分泌系统造成潜在危害^[27]。新烟碱类杀虫剂具有潜在的发育神经毒性风险，可能干扰神经元信号传递的正常功能。此外，由于这些化合物难以通过传统的代谢途径完全清除，可能在体内累积，从而进一步增强其神经毒性的潜在威胁^[28,29]。因此，控制 IMI 对环境及人类健康的威胁，需通过减少农药使用、推广绿色农业技术、加强农业废水处理，确保农药的合理使用和环境的可持续性。

1.2.3 新烟碱类农药的处理技术

(1) 吸附技术

吸附技术作为一种高效、经济的水处理方法，已被广泛应用于新烟碱类杀虫剂污染的治理。通过改性技术提升吸附材料性能，可以显著提高污染物的降解效率。Ji 等人^[30]的研究表明，铁镁共改性水葫芦基生物炭 (Fe/Mg-WHBC) 对 IMI 的吸附容量高达 114 mg/g，比未改性材料提高了 15 倍以上，并通过密度泛函理论 (DFT) 计算证实，表面络合作用占主导地位。为了进一步提高吸附技术的效率，近年来还开发了多功能复合吸附材料。Targhan 等人^[31]制备了一种由 ZIF-67 与 CdS 量子点共组装的复合材料 (ZIF-CdS/Tpy)，结合了高比表面积和多孔结构，显著提高了 IMI 的吸附速率和效率。此外，进一步研究表明，吸附技术在实际应用中面临的一些挑战，如材料在酸性条件下的稳定性、金属离子的溶出等需要通过进一步优化材料的制备工艺和工艺参数来解决。

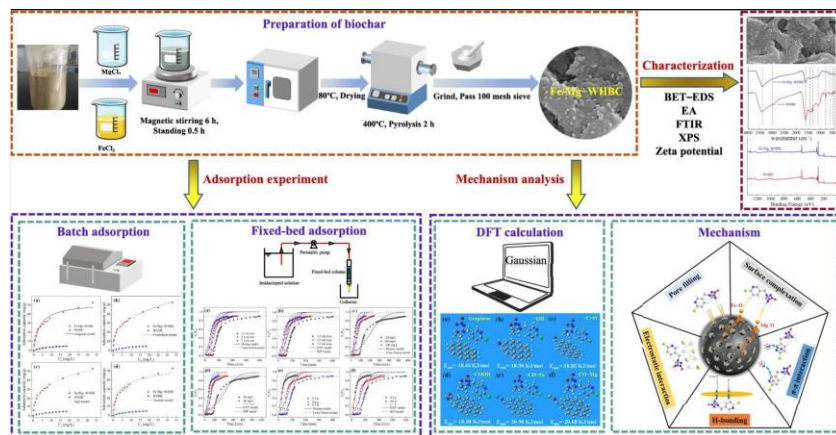


图 1-2 Fe/Mg-WHBC 吸附 IMI 污染物的机理^[30]

Fig. 1-2 Mechanism of adsorption of IMI pollutants by Fe/Mg-WHBC

然而，吸附技术在应用过程中也面临一些挑战。首先，吸附剂的吸附容量有限，尤