文章编号:1674-2869(2026)03-0253-08

# 相对湿度对铁锰氧化物表面甲基对硫磷降解行为的影响

彭美淋[1],雷 蒙[1],郑 菲[1],胡立嵩[1],董万强[1,2],廖小平*[1]
1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 磷矿及其共伴生资源绿色高效开发利用全国重点实验室,湖北 武汉 430205

**摘 要**:土壤中有机磷农药的污染问题引起了广泛的关注,探索有机磷农药在土壤铁锰氧化物表面的环境行为对厘清该类污染物在环境中的归宿至关重要。研究了水分有限条件下7种不同晶型铁、锰氧化物对甲基对硫磷的降解行为。结果表明,甲基对硫磷在铁氧化物和铁锰氧化物表面主要发生水解反应,锰氧化物表面同时发生水解和氧化反应。相对湿度在33%~76%时,铁氧化物对甲基对硫磷的水解速率最高($1.37\times10^{-2}$ $h^{-1}$);锰氧化物对甲基对硫磷降解的速率($K_{obs}$)与相对湿度之间呈现明显的负相关,相对湿度从5%升至100%时,$K_{obs}$值从0.66 $h^{-1}$下降至0.31 $h^{-1}$。此外,α-$MnO_2$对甲基对硫磷降解的速率(0.276 $h^{-1}\cdot m^{-2}$)比针铁矿(0.010 6 $h^{-1}\cdot m^{-2}$)和铁锰氧化物(0.004 03 $h^{-1}\cdot m^{-2}$)高2~3个数量级。铁氧化物和锰氧化物表面羟基和Lewis酸位点共同控制甲基对硫磷的水解行为;然而,铁锰氧化物对甲基对硫磷的水解仅受表面Lewis酸位点影响。本研究的结果强调水分有限条件下铁、锰氧化物对有机磷农药降解行为的影响,也揭示了该类污染物在土壤环境中可能被长期忽略的非生物转化行为。

**关键词**:铁锰氧化物;甲基对硫磷;相对湿度;降解行为
**中图分类号**:X53;X131.3 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202510005

# Effect of relative humidity on the degradation behavior of methyl parathion on the surface of iron-manganese oxides

***PENG Meilin*[1], *LEI Meng*[1], *ZHENG Fei*[1], *HU Lisong*[1], *DONG Wanqiang*[1,2], *LIAO Xiaoping**[1]**
1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. State Key Laboratory of Green and Efficient Development of Phosphorus Resources, Wuhan 430205, China

**Abstract**: The pollution of soil by organophosphorus pesticides (OPPs) has attracted widespread attention from researchers. Exploring the environmental behaviors of OPPs on the surface of soil iron-manganese oxides is crucial for clarifying the environmental fate of such pollutants. The degradation behaviors of methyl parathion (MP) by seven iron and manganese oxides with different crystal forms were investigated under limited moisture conditions. Results showed that MP mainly underwent hydrolysis on the surface of iron oxides and iron-manganese oxides, while both hydrolysis and oxidation reactions occurred simultaneously on the surface of manganese oxides. When the relative humidity (RH) was in the range of 33%−76%, the hydrolysis rate of MP by iron oxides reached the maximum ($1.37\times10^{-2}$ $h^{-1}$). For manganese oxides, there was a significant negative correlation between the observed degradation rate (Kobs) of MP and RH. As RH

**收稿日期**:2025-10-15
**基金项目**:国家自然科学基金(41702267);武汉工程大学科学基金(K201935);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2022423)
**作者简介**:彭美淋,硕士研究生。Email:2468016652@qq.com
***通信作者**:廖小平,博士,副教授。Email:xiaopingliao@wit.edu.cn
**引文格式**:彭美淋,雷蒙,郑菲,等.相对湿度对铁锰氧化物表面甲基对硫磷降解行为的影响[J].武汉工程大学学报,2026,48(3):253-260.

increased from 5% to 100%, the Kobs value decreased from 0.66 $h^{-1}$ to 0.31 $h^{-1}$. In addition, the degradation rate of MP by α-$MnO_2$ (0.276 $h^{-1}\cdot m^{-2}$) was 2~3 orders of magnitude higher than that of goethite (0.010 6 $h^{-1}\cdot m^{-2}$) and iron-manganese oxides (0.004 03 $h^{-1}\cdot m^{-2}$). The hydrolysis of MP by iron oxides and manganese oxides was jointly controlled by surface hydroxyl groups and Lewis acid sites, while the hydrolysis by the iron-manganese oxide was governed exclusively by the surface Lewis acid sites. The findings of this study underscore the impact of limited moisture conditions on the catalytic transformation of OPPs by iron and manganese oxides, and also reveal the likely long-overlooked abiotic transformation behavior of such pollutants in the soil environment.

**Keywords**: iron manganese oxide; methyl parathion; relative humidity; degradation behavior

在世界各地的农业害虫防治中,有机磷农药作为典型的杀虫剂被广泛应用,其使用量约占全球农药使用总量的38%[1]。甲基对硫磷是一种典型的有机磷农药杀虫剂,在环境中具有溶解度高、半衰期长以及远距离迁移等特点[2],在多种环境介质中普遍存在,包括土壤[3]、沉积物[4],甚至地下水环境[5]。例如,国内土壤中该类污染物残留浓度范围为ND~3.35 mg/kg,其平均浓度长约为0.049 71 mg/kg,其检出频率达到45.33%[6]。该类污染物对土壤生态安全及人类健康都构成一定的潜在威胁[7-8]。尽管微生物共代谢作用被认为是土壤中有机磷农药消除的有效路径,然而,当微生物的活性受到强烈抑制时,非生物作用也被认为是控制土壤中该类污染物衰减的重要途径,例如干燥的土壤环境[9]。

铁锰氧化物是土壤和沉积物环境中重要的活性矿物组分之一,以晶质和弱晶质的形式广泛存在,具有较强的吸附和氧化特性,能够有效调控土壤环境中的重金属和有机污染物的生物地球化学行为[10-11]。土壤中常见铁氧化物(例如,FeOOH、α-$Fe_2O_3$和γ-$Fe_2O_3$)能有效促进有机磷农药发生水解转化[12-13]。此外,课题组前期研究结果证实锰氧化物(例如,α、β和γ-$MnO_2$)在水溶液中能够通过水解和氧化路径促进甲基对硫磷降解[14]。实际土壤环境中铁、锰氧化物常以共生、包覆或复合赋存状态存在,土壤含水量范围一般在2%~60%[15-16]。在水分有限条件下,土壤矿物颗粒对有机污染物的反应机制可能与水溶液中完全不同[12,17]。例如,层状硅酸盐矿物高岭石对有机磷农药的水解反应高度依赖水分条件,在含水量低于10%的干燥环境中降解速率得到显著的增强[18-19]。近期的研究进一步发现,有限的水分条件有利于有机污染物(如抗生素)扩散至黏土矿物(包括铁氧化物、高岭石和蒙脱石)表面的反应位点,而过量的水分子会占据矿物表面反应位点[20-21]。

目前,水分有限条件下铁、锰氧化物对有机磷农药的转化机制还鲜有报道,鉴于此,本研究以制备的7种不同晶型铁、锰氧化物为实验材料,围绕以下问题进行探究:(1)水分有限条件如何影响不同铁、锰氧化物对甲基对硫磷的降解行为,(2)在水分一定的条件下,氧化物含量和负载离子(包括$Ca^{2+}$、$Mn^{2+}$和$PO_4^{3-}$)对甲基对硫磷降解行为的影响,旨在厘清水分有限条件下铁、锰氧化物对有机磷农药的降解行为,为理解干燥土壤环境中有机磷农药的迁移转化行为提供一定的理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

铁氧化物的制备方法为[22-23]:①针铁矿的制备。将NaOH溶液(2.5 $mol\cdot L^{-1}$,200 mL)缓慢加入$FeCl_3$溶液(0.5 $mol\cdot L^{-1}$,250 mL)中,生成的混合溶液转至含聚四氟乙烯内衬套的不锈钢反应釜内,70 ℃条件下老化反应60 h。形成的沉淀物用去离子水洗涤至中性,烘干备用。②赤铁矿的制备。在搅拌条件下,将$FeCl_3$(4 $mmol\cdot L^{-1}$)溶解在乙醇(40 mL)和去离子水(2.8 mL)的混合溶液中,随后加入一定量的$CH_3COONa$溶液(39 $mmol\cdot L^{-1}$)。获得的混合溶液转移至反应釜内,180 ℃条件下老化反应12 h。形成的沉淀物用去离子水和无水乙醇反复洗涤4次以上,烘干备用。③磁赤铁矿的制备。称取2 g $FeCl_2\cdot 4H_2O$溶解于50 mL去离子水后过滤,随后缓慢加入提前配制的六亚甲基四胺水溶液(2 $mol\cdot L^{-1}$,10 mL),再加入$NaNO_2$(1 $mol\cdot L^{-1}$,10 mL),将混合溶液加热至60 ℃并静置3 h。为去除残余氯离子,形成的沉淀物用温水洗涤数次,烘干备用。3种不同晶型的锰氧化物(α、β和γ-$MnO_2$)的具体制备方法参考课题组前期方法[24]。采用一步共沉淀的方法合成铁锰氧化物[25]:将$FeSO_4$溶液(0.06 $mol\cdot L^{-1}$,500 mL)缓慢加入已油浴加热到100 ℃的$KMnO_4$溶液(0.015 $mol\cdot L^{-1}$,500 mL)中,随后将NaOH(5 $mol\cdot L^{-1}$,85 mL)溶液滴入沸腾的混合溶液中并继续反应1 h。形成

的沉淀物用去离子水洗涤干净，烘干备用。上述合成的7种铁、锰氧化物烘干后，研磨过孔径0.075 mm尼龙筛后密封保存，备用。

负载离子的铁、锰氧化物制备：准确称取0.5 g的不同铁锰氧化物，加入预先配制好pH为7并含负载离子（$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Mn^{2+}$和$PO_4^{3-}$）的水溶液中，恒温搅拌反应120 min。预实验证实，120 min时吸附至铁、锰氧化物表面的负载离子已达到饱和。

### 1.2　主要试剂

甲基对硫磷（> 98.4%）购自上海农药研究所；对硝基苯酚（98%）购自Aladdin有限公司（上海）；甲基对氧磷（≥ 98%）购自Sigma-Aldrich公司（德国）；五氧化二磷（≥ 98.5%）和无水氯化镁（99.5%）购自麦克林生化科技有限公司（上海）；丙酮（99.5%）和硝酸钾（≥ 99.0%）购自西陇化学有限公司（佛山）；其他实验所需试剂均购自国药集团化学试剂有限公司（上海）。

### 1.3　实验步骤

为减少铁锰氧化物表面残余水分对实验结果的干扰，实验开始前将所制备的材料于80 ℃条件下烘干处理12 h。准确称取干燥的氧化物并加入至色谱小瓶中，随后向反应瓶内加入一定量溶剂为丙酮的甲基对硫磷母液，并用柔和的氮气将瓶内丙酮吹至近干，将反应瓶转移至不同湿度环境的干燥皿内，最后在25 ℃恒温培养箱中完成反应。依据文献[21]，实验所设定的湿度条件的具体方法如下：①质量分数5% $P_2O_5$粉末；②质量分数33%饱和$MgCl_2$溶液；③质量分数76%饱和NaCl溶液；④质量分数95%饱和硝酸钾溶液；⑤质量分数100%去离子水。在预先设计的反应动力学时间，向反应瓶内加入3 mL甲醇-水萃取溶液（体积比1∶1），经振荡（5 min，250 r·min$^{-1}$）、离心（2 min，2 000 r·min$^{-1}$）、过滤（孔径0.22 μm聚四氟乙烯亲水膜）处理后，利用高效液相色谱仪（high performance liquid chromatography，HPLC）分析所获样品中甲基对硫磷的残留量及其降解产物对硝基苯酚和甲基对氧磷的生成量。在76%湿度条件下探究不同晶型铁锰氧化物、铁锰氧化物含量及其表面负载离子对甲基对硫磷的降解行为。上述所有实验均重复两次。另外，本实验甲基对硫磷萃取的平均回收率在92%以上（$n$ = 5），相对标准偏差小于5%，符合实验要求。

### 1.4　分析方法

采用HPLC（Agilent1100，USA）定量分析样品中污染物的含量。甲基对硫磷的检测方法：采用HC-C18色谱柱（250 mm × 4.6 mm i.d. × 5 μm）对样品进行分离，流动相为乙腈（体积分数75%）与去离子水（体积分数25%）的混合溶液，流速为1 mL·min$^{-1}$，检测器波长为271 nm。转化产物的检测方法：流动相为乙腈与去离子水的混合溶液（体积比1∶1），其他仪器参数与甲基对硫磷检测条件保持一致。HPLC中甲基对硫磷、对硝基苯酚和甲基对氧磷的方法检测限分别为0.004 0，0.012 0，0.003 5 μmol/L。采用甲醛肟分光光度法（HJ/T 344—2007）和钼酸铵分光光度法（GB/T 11893—89）分别测定铁锰氧化物对$Mn^{2+}$和$PO_4^{3-}$的吸附容量。所制备的铁锰氧化物的X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）图谱和比表面积分别采用德国Bruker公司D8-Advance型X射线衍射仪和美国Micromeritics公司ASAP-2020型比表面积分析仪进行测定。

### 1.5　数据处理

本研究采用一级动力学方程模拟计算反应体系中甲基对硫磷的降解速率，如式（1–3）所示：

$$-\frac{\mathrm{d}[\text{甲基对硫磷}]}{\mathrm{d}t} = k_{obs} \times [\text{甲基对硫磷}] \quad (1)$$

$$-\frac{\mathrm{d}[\text{对硝基苯酚}]}{\mathrm{d}t} = k_{hyd} \times [\text{对硝基苯酚}] \quad (2)$$

$$-\frac{\mathrm{d}[\text{甲基对氧磷}]}{\mathrm{d}t} = k_{oxi} \times [\text{甲基对氧磷}] \quad (3)$$

式中：[甲基对硫磷]：反应时间$t$时甲基对硫磷的残留量；[对硝基苯酚]：反应时间$t$时对硝基苯酚的生成量；[甲基对氧磷]：反应时间$t$时甲基对氧磷的生成量；$k_{obs}$为一级动力学降解速率常数；$k_{hyd}$为一级动力学水解速率常数；$k_{oxi}$为一级动力学氧化速率常数。

## 2　结果与讨论

### 2.1　合成氧化物的物相

图1（a）为所合成铁、锰氧化物的XRD衍射峰谱图。从图中可以看出，合成的铁氧化物XRD谱图中所显示的衍射峰与针铁矿（FeOOH，JCPDS 29-0713）、赤铁矿（α-$Fe_2O_3$，JCPDS 33-0664）和磁赤铁矿（γ-$Fe_2O_3$，JCPDS 39-1346）标准卡片中的衍射峰完全一致[20,22]；合成的不同晶型二氧化锰所显示的衍射峰与α-$MnO_2$（JCPDS 44-0141）、β-$MnO_2$（JCPDS 24-0735）和γ-$MnO_2$（JCPDS 14-0644）的衍射峰相一致[26-27]。分析铁锰氧化物XRD谱图中的衍射峰，可以判断所合成的氧化物为铁锰氧化物复合体（铁锰氧化物，JCPDS 14-

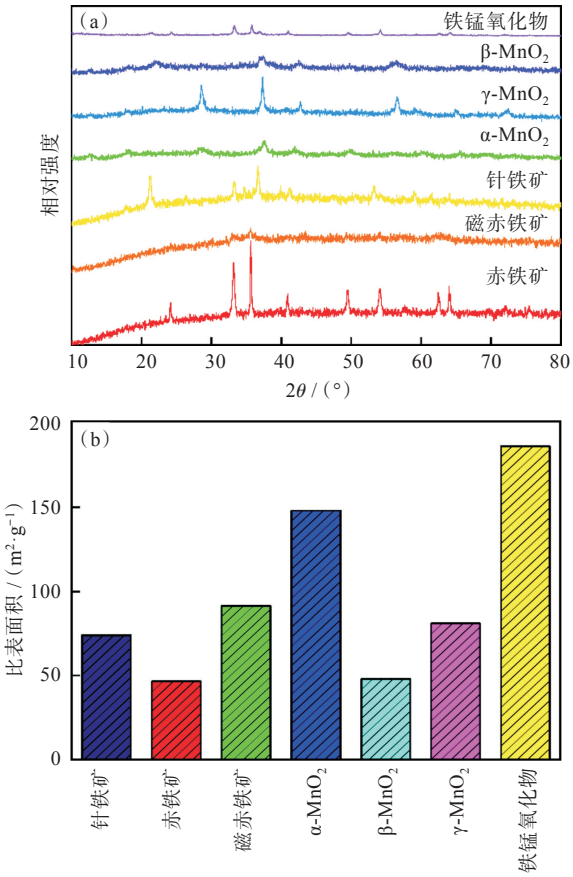


**图1 所合成铁、锰氧化物的XRD(a)和比表面积(b)**

Fig. 1 XRD patterns (a) and specific surface areas (b) of the synthesized Fe-Mn oxides

0557和赤铁矿JCPDS 33-0664)。

## 2.2 不同氧化物对甲基对硫磷的降解行为

图2为76%湿度条件下不同氧化物对甲基对硫磷的降解行为。从图2(a)中可知,在室温条件下,3种不同结构的铁氧化物都能有效促进甲基对硫磷降解。反应动力学时间内,甲基对硫磷残留量和降解产物对硝基苯酚生成量的总和与甲基对硫磷的初始含量之间的比值超过97%,表明甲基对硫磷在铁氧化物的表面主要通过水解反应发生降解,这可能与铁氧化物表面Lewis酸位点($Fe^{3+}\cdot H_2O$)和表面羟基的催化作用有关[28-29]。反应96 h后,针铁矿(FeOOH)、赤铁矿(α-$Fe_2O_3$)和磁赤铁矿(γ-$Fe_2O_3$)对甲基对硫磷的催化水解效率分别为73%、60%、80%,该结果呈现顺序与铁氧化物的比表面积大小顺序相一致,表明铁氧化物表面活性位点的数量决定了甲基对硫磷的降解效率。通常情况下,铁氧化物表面暴露Fe位点的Lewis酸性取决于Fe—O键的配位数与键长,其酸性强弱遵循四面体结构的Fe(III)大于八面体结构的Fe(III)[30-31]。本实验也证实了具有四面体晶体结构的磁赤铁矿(γ-$Fe_2O_3$)对甲基对硫磷的催化水解能力高于具有八面体刚玉结构的赤铁矿(α-$Fe_2O_3$),与文献[20]结论一致。

图2(b)显示,甲基对硫磷在3种不同晶型$MnO_2$表面均可发生水解和氧化反应,生成对硝基苯酚和甲基对氧磷,这可能与$MnO_2$表面存在的羟基(≡Mn—OH)和生成的活性氧物质(例如,$O_2^{\cdot-}$和HO·)有关[32-33]。课题组近期的研究工作证实,不同晶体结构的$MnO_2$均能够活化氧气产生HO·,产生HO·的速率分别为1.16 μmol/(L·$mg^{-1}\cdot h^{-1}$)(α-$MnO_2$),1.08 μmol/(L·$mg^{-1}\cdot h^{-1}$)(β-$MnO_2$)和0.66 μmol/(L·$mg^{-1}\cdot h^{-1}$)(γ-$MnO_2$)(具体内容未在本工作中展示)。向α-$MnO_2$反应体系中加入HO·淬灭剂甲醇($k_{HO\cdot,\ methanol}$=9.7×$10^8$ (mol/L)$^{-1}\cdot s^{-1}$[34])后,甲基对硫磷的降解行为受到明显的抑制[(图2(d)],该结果证实$MnO_2$表面产生的活性氧物质对甲基对硫磷的降解具有一定的贡献。反应2 h后,三种不同晶型$MnO_2$对甲基对硫磷降解效率的大小顺序依次为:α-$MnO_2$(50%)> γ-$MnO_2$(44%)> β-$MnO_2$(17%),造成该差异的原因可能与$MnO_2$的表面结构有关。相较于(1×1)隧道结构的β-$MnO_2$,具有(2×2)和(1×2)隧道结构的α-$MnO_2$和γ-$MnO_2$的晶面更有利于甲基对硫磷分子的扩散,进而促使甲基对硫磷降解[35]。课题组前期研究结果证实所合成的α-$MnO_2$、β-$MnO_2$和γ-$MnO_2$表面Mn(III)的含量相差不大(46%~50%)[36],但对应的比表面积差异较大,分别为148.71 $m^2\cdot g^{-1}$(α-$MnO_2$)、47.93 $m^2\cdot g^{-1}$(β-$MnO_2$)和80.99 $m^2\cdot g^{-1}$(γ-$MnO_2$),该结果证实$MnO_2$表面反应位点的数量决定了甲基对硫磷的降解效率。

从图2(c)中可知,铁锰氧化物仅通过水解反应促进甲基对硫磷降解,去除效率(72%)高于赤铁矿(60%)。从图1(b)中也可知,所合成的铁锰氧化物的比表面积明显高于铁氧化物,该结果表明所合成的铁锰氧化物中锰元素引起的表面羟基活性位点数量的增加提高了甲基对硫磷的去除效率。此外,铁锰氧化物反应体系中未监测到甲基对硫磷的氧化产物甲基对氧磷,其原因可能是所合成的铁锰氧化物中表面Mn(III)含量较低所致。

## 2.3 不同湿度条件的影响

图3为不同湿度条件下铁、锰氧化物对甲基对硫磷的降解行为。结果显示湿度能够显著影响氧化物对甲基对硫磷的降解行为。相对湿度从5%增加至33%时,针铁矿对甲基对硫磷的水解速率($k_{hyd}$)从1.22×$10^{-2}$ $h^{-1}$增加至1.37×$10^{-2}$ $h^{-1}$;中等湿度条件下(33%~76%),降解速率保持不变。上述结果表明针铁矿表面吸附的少量水分子有利于甲

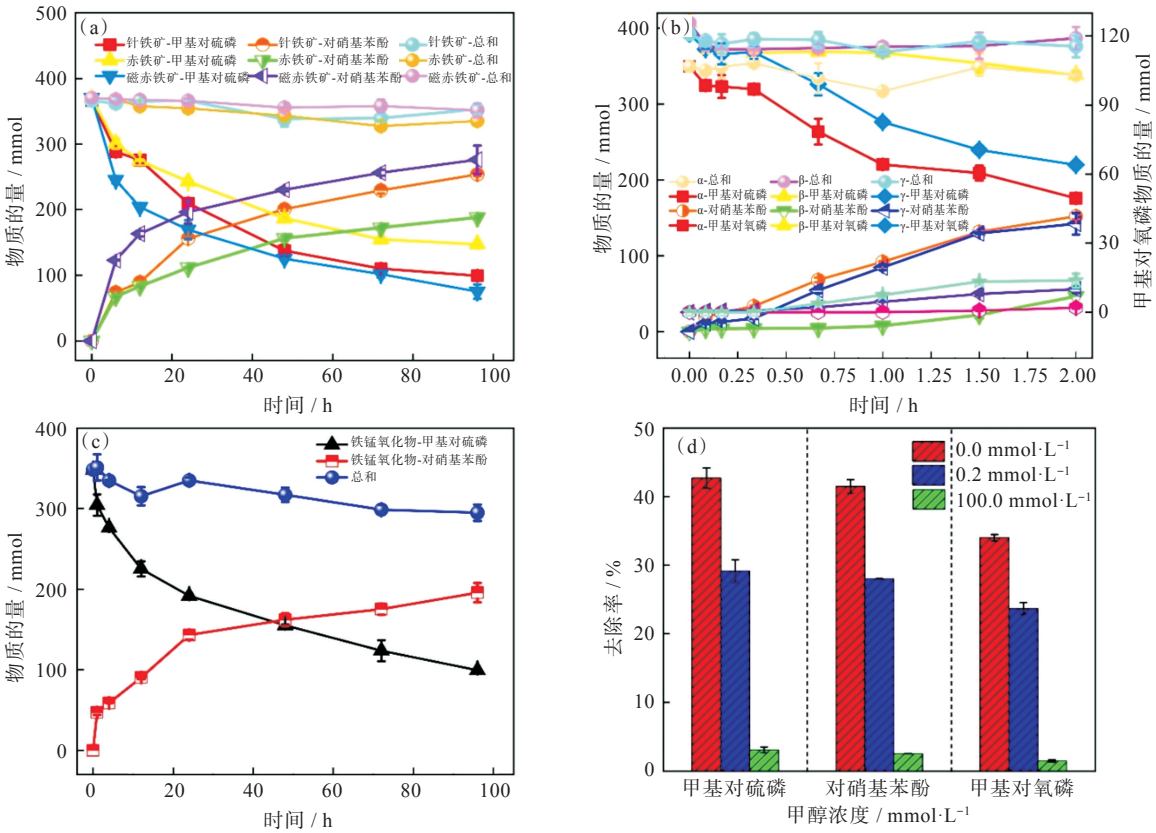


**图2　76%湿度条件下不同铁、锰氧化物对甲基对硫磷的降解行为：(a)针铁矿，赤铁矿，磁赤铁矿，(b)α-$MnO_2$，β-$MnO_2$，γ-$MnO_2$，(c)铁锰氧化物，(d)甲醇对α-$MnO_2$体系中甲基对硫磷降解行为的影响**

Fig. 2　Degradation behaviors of methyl parathion by different iron-manganese oxides at humidity of 76%: (a) goethite, hematite and maghemite, (b) α-$MnO_2$, β-$MnO_2$, γ-$MnO_2$, (c) Fe-Mn oxide, (d) effect of methanol on the degradation behavior of methyl parathion by α-$MnO_2$

基对硫磷分子扩散并提高反应效率。当湿度继续提升后，水解速率显著下降，湿度增加至100%时，水解速率($k_{hyd}$)降至$3.84\times10^{-4}$ $h^{-1}$，这可能与过量的水分子占据针铁矿表面羟基位点有关[21]。本研究结果与Wu等[20]所研究的不同湿度条件下针铁矿对氯霉素的催化水解行为相一致。

α-$MnO_2$对甲基对硫磷降解的速率($K_{obs}$)与湿度之间呈现明显的负相关，湿度从5%升至100%时，降解速率值从0.66 $h^{-1}$降至0.31 $h^{-1}$。一方面，提升反应体系中湿度后，增加的水分子通过吸附作用占据$MnO_2$表面羟基活性位点(≡MnOH)[14,27]；另一方面，$MnO_2$表面形成的水分子膜增大了分子氧扩散至表面反应位点的传质阻力，削弱体系中活性物质的生成能力[32]。铁锰氧化物体系中降解速率总体上与针铁矿保持一致，湿度对反应体系中甲基对硫磷的降解行为较为复杂，这可能是铁锰氧化物表面铁、锰元素羟基活性位点受表面吸附水分子共同影响所致。

## 2.4　氧化物含量的影响

图4为76%湿度条件下不同氧化物的含量对甲基对硫磷降解行为的影响。结果显示氧化物的含量与甲基对硫磷的降解速率之间都呈现出显著正相关性。当反应体系中针铁矿和铁锰氧化物的含量从10 mg增加至30 mg时，甲基对硫磷的水解

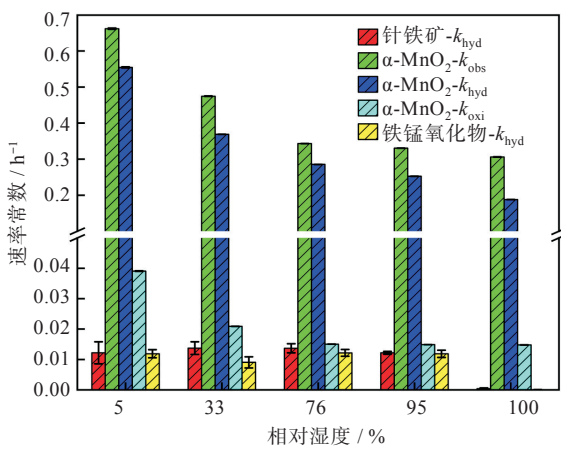


**图3　不同湿度条件下铁、锰氧化物对甲基对硫磷的降解行为**

Fig. 3　Degradation behaviors of methyl parathion by the synthesized Fe-Mn oxides under different humidity conditions

速率分别从 $0.61\times10^{-2}\ h^{-1}$ 增加至 $1.85\times10^{-2}\ h^{-1}$ 和 $0.75\times10^{-2}\ h^{-1}$ 增加至 $1.8\times10^{-2}\ h^{-1}$；α-$MnO_2$ 的含量从 10 mg 增加至 40 mg 时，甲基对硫磷的降解速率从 $0.32\ h^{-1}$ 增加至 $0.42\ h^{-1}$，该结果表明反应体系中氧化物含量的增加均能提供更多的反应位点促进甲基对硫磷降解。据所合成的氧化物的比表面积值，归一化计算结果显示 76% 湿度条件下 α-$MnO_2$ 对甲基对硫磷降解的速率（0.276 0 $h^{-1}\cdot m^{-2}$）比针铁矿（0.010 6 $h^{-1}\cdot m^{-2}$）和铁锰氧化物（0.004 0 $h^{-1}\cdot m^{-2}$）均高 2~3 个数量级，该结果说明：相较于铁氧化物，锰氧化物单位表面积内具有更多的反应位点促进甲基对硫磷降解。

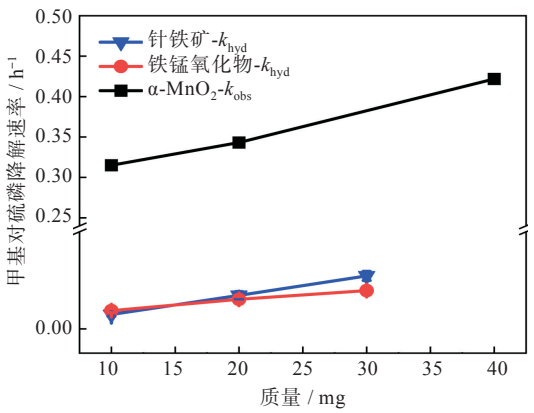


**图4 76%湿度条件下铁、锰氧化物的含量对甲基对硫降解行为的影响**

Fig. 4 Effect of iron-manganese oxides content on the degradation behavior of methyl parathion at humidity of 76%

### 2.5 负载离子的影响

为探究铁、锰氧化物表面不同活性位点对甲基对硫磷降解的贡献，本研究进一步开展了氧化物表面负载离子对污染物降解行为的影响（图5）。从图5(a)中可知，针铁矿和 α-$MnO_2$ 表面负载的 $PO_4^{3-}$ 和 $Mn^{2+}$ 都能显著抑制甲基对硫磷的降解效率，这与 $PO_4^{3-}$ 和 $Mn^{2+}$ 能够通过内配位反应占据氧化物表面羟基位点有关。上述结果证实铁、锰氧化物表面羟基均直接参与了甲基对硫磷的水解反应。然而，$PO_4^{3-}$ 和 $Mn^{2+}$ 对铁锰氧化物体系中甲基对硫磷的水解反应影响较弱，表明甲基对硫磷在铁锰氧化物表面的水解反应可能仅受氧化物表面 Fe、Mn 元素 Lewis 酸位点控制[37]。

此外，如图5(b)所示，增加针铁矿和 α-$MnO_2$ 表面 $PO_4^{3-}$ 的负载量后，甲基对硫磷的降解效率逐渐趋于稳定，其值维持在45%左右[图5(a)]，该结果表明针铁矿和 α-$MnO_2$ 表面 Lewis 酸位点对甲基对硫磷的降解也具有较大的贡献作用。$Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 对铁、锰氧化物表面甲基对硫磷的降解行为

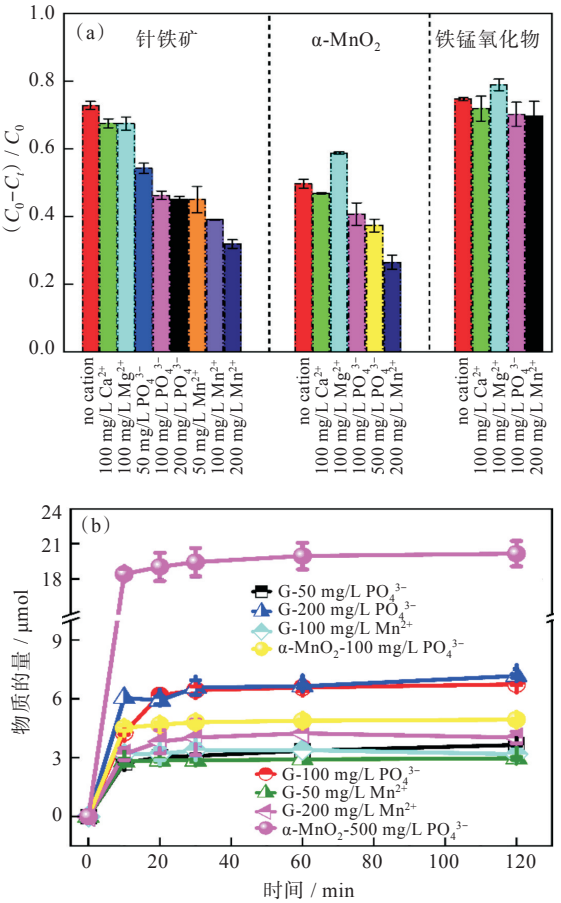


**图5 (a)76%湿度条件下铁、锰氧化物表面负载离子对甲基对硫磷降解行为的影响；(b)铁、锰氧化物对负载离子的吸附动力学**

Fig. 5 (a)Effect of loaded ions on the surface of iron-manganese oxides on the degradation behavior of methyl parathion at humidity of 76%; (b) Adsorption kinetics of loaded ions by iron-manganese oxides

影响不大，这可能是由于 $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 占据铁锰氧化物表面羟基位点能力较弱所致。前人研究结果也证实，$Ca^{2+}$ 不影响针铁矿对吡啶甲酸酯的催化水解效率[13]。

## 3 结 论

本文探究不同湿度条件下铁、锰氧化物对甲基对硫磷的降解行为。不同湿度条件显著影响铁、锰氧化物对甲基对硫磷的降解行为。甲基对硫磷在锰氧化物表面发生水解和氧化反应，在铁氧化物和铁锰氧化物表面仅发生水解反应。锰氧化物对甲基对硫磷的降解速率与相对湿度呈明显的负相关性；在33%~76%湿度范围内，铁氧化物催化甲基对硫磷水解速率最高。磁赤铁矿（γ-$Fe_2O_3$）催化水解甲基对硫磷的能力高于赤铁矿（α-$Fe_2O_3$）。相较于铁氧化物和铁锰氧化物，锰氧化物单位表面积内具有更多的反应活性位点促进甲

基对硫磷降解。铁氧化物表面羟基和Lewis酸位点共同控制甲基对硫磷水解；锰氧化物表面羟基和活性氧物质共同主导甲基对硫磷降解；铁锰氧化物表面Lewis酸位点控制甲基对硫磷催化水解。本研究的相关结论加深了水分有限条件下土壤中铁、锰氧化物对有机磷农药降解行为的认知，为深入理解该类污染物在土壤环境中的归宿提供一定的理论依据。

**参考文献**


[1] SINGH B K. Organophosphorus-degrading bacteria: ecology and industrial applications [J]. Nature Reviews Microbiology, 2009, 7(2): 156-164.

[2] 张瑞福. 有机磷农药长期污染土壤的微生物分子生态效应[D]. 南京：南京农业大学, 2004.

[3] KHAMMANEE N, QIU Y L, KUNGSKULNITI N, et al. Presence and health risks of obsolete and emerging pesticides in paddy rice and soil from Thailand and China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(11): 3786.

[4] CASTILHO J A A, FENZL N, GUILLEN S M, et al. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in the Atoya river basin, Chinandega, Nicaragua [J]. Environmental Pollution, 2000, 110(3): 523-533.

[5] MA J, XIAO R, LI J, et al. Determination of organophosphorus pesticides in underground water by SPE-GC-MS [J]. Journal of Chromatographic Science, 2009, 47(2): 110-115.

[6] 丁浩东，万红友，秦攀，等. 环境中有机磷农药污染状况、来源及风险评价[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 463-479.

[7] CELIK I, SUZEK H. The hematological effects of methyl parathion in rats [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3): 1117-1121.

[8] CORAL M N U, UCMAN S, HASAN Y, et al. Potential neoplastic effects of parathion-methyl on rat liver [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(5): 696-699.

[9] MÄKIE P, PERSSON P, ÖSTERLUND L. Adsorption of trimethyl phosphate and triethyl phosphate on dry and water pre-covered hematite, maghemite, and goethite nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 392: 349-358.

[10] LU J X, GUO Z Z, WANG S, et al. Remove of triclosan from aqueous solutions by nanoflower $MnO_2$: insight into the mechanism of oxidation and adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131319.

[11] ZHANG G S, LIU F D, LIU H J, et al. Respective role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: an X-ray absorption spectroscopy investigation [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17): 10316-10322.

[12] TORRENTS A, STONE A T. Hydrolysis of phenyl picolinate at the mineral/water interface [J]. Environmental Science & Technology, 1991, 25(1): 143-149.

[13] TORRENTS A, STONE A T. Catalysis of picolinate ester hydrolysis at the oxide/water interface: inhibition by coadsorbed species [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(6): 1060-1067.

[14] LIAO X P, ZHANG C X, LIU Y, et al. Abiotic degradation of methyl parathion by manganese dioxide: kinetics and transformation pathway [J]. Chemosphere, 2016, 150: 90-96.

[15] HUSSAIN A, CLASSENS G, GUEVARA-ROZO S, et al. Spatial variation in soil available water holding capacity alters carbon mobilization and allocation to chemical defenses along jack pine stems [J]. Environmental and Experimental Botany, 2020, 171: 103902.

[16] NI J J, CHENG Y F, WANG Q H, et al. Effects of vegetation on soil temperature and water content: field monitoring and numerical modelling [J]. Journal of Hydrology, 2019, 571: 494-502.

[17] MITCHELL S M, ULLMAN J L, TEEL A L, et al. Hydrolysis of amphenicol and macrolide antibiotics: chloramphenicol, florfenicol, spiramycin, and tylosin [J]. Chemosphere, 2015, 134: 504-511.

[18] MINGELGRIN U, SALTZMAN S, YARON B. A possible model for the surface-induced hydrolysis of organophosphorus pesticides on kaolinite clays [J]. Soil Science Society of America Journal, 1977, 41(3): 519-523.

[19] SALTZMAN S, YARON B, MINGELGRIN U. The surface catalyzed hydrolysis of parathion on kaolinite [J]. Soil Science Society of America Journal, 1974, 38(2): 231-234.

[20] WU D D, HUANG S H, ZHANG X X, et al. Iron minerals mediated interfacial hydrolysis of chloramphenicol antibiotic under limited moisture conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(14): 9569-9578.

[21] JIN X, WU D D, LING J Y, et al. Hydrolysis of chloramphenicol catalyzed by clay minerals under nonaqueous conditions [J]. Environmental Science &

Technology, 2019, 53(18): 10645-10653.

[22] LI T, ZHONG W, JING C Y, et al. Enhanced hydrolysis of p-nitrophenyl phosphate by iron (hydr) oxide nanoparticles: roles of exposed facets [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54 (14): 8658-8667.

[23] NARIMANI-SABEGH S, NOROOZIAN E. Magnetic solid-phase extraction and determination of ultra-trace amounts of antimony in aqueous solutions using maghemite nanoparticles [J]. Food Chemistry, 2019, 287: 382-389.

[24] 廖小平. 江汉平原典型研究区有机磷农药分布特征及氧化还原机制研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2016.

[25] CAI G Y, LI L P, LI D K, et al. Rapid purification of As(III) in water using iron-manganese composite oxide coupled with sulfite: importance of the $SO_5^{\cdot-}$ radicals [J]. Water Research, 2022, 222: 118839.

[26] YE X, JIANG X, CHEN L, et al. Effect of manganese dioxide crystal structure on adsorption of $SO_2$ by DFT and experimental study [J]. Applied Surface Science, 2020, 521: 146477.

[27] BALDWIN D S, BEATTIE J K, COLEMAN L M, et al. Hydrolysis of an organophosphate ester by manganese dioxide [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(4): 713-716.

[28] SHENG F, LING J Y, WANG C, et al. Rapid hydrolysis of penicillin antibiotics mediated by adsorbed zinc on goethite surfaces [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(18): 10705-10713.

[29] SHAYAN N N, MIRZAYI B. Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1397-1406.

[30] MARTIN G J, CUTTING R S, VAUGHAN D J, et al. Bulk and key surface structures of hematite, magnetite, and goethite: a density functional theory study [J]. American Mineralogist, 2009, 94(10): 1341-1350.

[31] WATANABE H, SETO J. The catalysis of maghemite and hematite on the aldol and the retro-aldol condensation of acetone [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1991, 64(8): 2411-2415.

[32] ZHANG S H, LÜ J T, HAN R X, et al. Sustained production of superoxide radicals by manganese oxides under ambient dark conditions [J]. Water Research, 2021, 196: 117034.

[33] WANG Z Q, JIA H Z, ZHAO H R, et al. Oxygen limitation accelerates regeneration of active sites on a $MnO_2$ surface: promoting transformation of organic matter and carbon preservation [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(13): 9806-9815.

[34] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$ in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886.

[35] ZHANG J H, LI Y B, WANG L, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(4): 2305-2313.

[36] LIAO X P, ZHOU C Q, ZHENG F, et al. Methyl parathion degradation from the sulfite oxidation catalyzed by crystallographic manganese oxides: formation and role of singlet oxygen [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 361: 131325.

[37] TORRENTS A, STONE A T. Oxide surface-catalyzed hydrolysis of carboxylate esters and phosphorothioate esters [J]. Soil Science Society of America Journal, 1994, 58(3): 738-745.

本文编辑:张 瑞