

硝基苯环境效应的研究综述

李俊生, 徐靖, 罗建武, 罗尊兰

中国环境科学研究院, 北京 100012

摘要: 硝基苯污染威胁着人类和生态系统健康, 国外有关硝基苯的环境毒理的研究已经广泛展开, 但我国仍处于起步阶段。文章综述了国内外硝基苯环境效应的研究进展, 介绍了其基本理化性质、用途、环境基准和标准值、污染的生态毒理效应以及其在生态系统中的迁移转化规律。研究认为环境中的硝基苯属于低毒污染物, 但难溶于水, 易溶于有机溶剂, 难以降解, 造成水体和土壤污染的持续时间长, 且能够在生物体内积累, 产生生物放大效应, 因此, 高浓度的硝基苯对生态系统和人体健康造成较大的生态风险; 不过, 阳光中的近紫外线、 γ 射线、声波振荡以及生物分解等作用可自然环境中硝基苯有降解作用, 而生物和物理吸附能降低其浓度, 从而降解其毒性。目前, 有关自然生态系统中硝基苯迁移转化过程之间协同作用与相互影响的研究还有待于进一步深入。

关键词: 硝基苯; 生态环境; 综述

中图分类号: X13

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 01-0368-06

硝基苯 (Nitrobenzene) 为芳烃类化合物, 是合成苯胺的重要原料, 此外, 硝基苯还被用于制造炸药、燃料、杀虫剂以及药物等产品原料, 也有一些企业使用硝基苯作为溶剂, 用于涂料、制鞋、地板材料等生产活动。环境中的硝基苯主要是由人类生产活动过程中释放所致。由于硝基苯结构稳定, 较难降解, 特别是进入水体以黄绿色油状物沉入水底, 并随地下水渗入土壤, 长时间保持不变, 因此, 造成的水体和土壤污染会持续相当长的时间, 并对水生生态系统和土壤-陆地生态系统产生一系列的生态影响和环境效应。国外学者对硝基苯的环境效应已经有了一定研究。但过去一段内, 硝基苯污染在我国并没有引起足够重视, 有关硝基苯环境行为及产生的环境效应等方面研究基础薄弱, 对生物暴露情况、硝基苯的作用效果及作用机制等缺乏数据, 限制了风险评价、管理及硝基苯等苯类有机环境污染控制战略计划的制定, 特别是2005年中石油吉林石化公司爆炸引起的硝基苯污染事件为人们再次敲响了警钟, 因此, 有必要对已有的有关硝基苯生态环境影响研究资料进行集成, 从中发现规律, 为今后预防和全面妥善解决硝基苯污染事件提供必要的科学基础支持。

1 基本性质

1.1 理化性质

硝基苯分子式为 $C_6H_5NO_2$, 分子量123.1, 是一种具有苦杏仁气味的无色或淡黄色油状液体, 其熔点为 $5.7\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点 $211\text{ }^\circ\text{C}$ 。空气中可被嗅到的浓度阈值为 0.092 mg/m^3 ^[1], 或者 0.03 mg/m^3 ^[2]。

由于硝基苯燃点较低, 在封闭容器中的燃点仅为 $88\text{ }^\circ\text{C}$, 当其浓度占空气总浓度的1.8%时, 容易产生爆炸, 释放出有毒气体及烟雾。

硝基苯难溶于水, 易溶于乙醇、乙醚、苯和油等有机溶剂, 其辛醇-水分配系数 (octanol/water partition coefficient, 符号log Kow) 范围为1.6~2.0; 亨利常数 (Henry's Law Constants, Hc) 为 $0.9\sim 2.4\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$; 气/固分布系数 (Gas/Particle Partition Coefficient, 符号Ksed) 为36; 有机质/水分分布系数 (organic matter/water partition coefficient, 符号Kom) 均值为 50.1 ^[3-4]。

1.2 环境安全标准

按照我国国家标准《急性毒性实验》附录D的毒性分级标准, 硝基苯 ($501\sim 5000\text{ mg/kg}$) 属于低毒污染物, 但由于硝基苯属于易燃易爆的危险物质, 容易产生环境污染事件, 因此许多国家和组织都将硝基苯作为优先污染物记录在案 (硝基苯的联合国编号为1662; 欧盟编号为609-003-00-7; CAS编号为98-95-3; RTECS编号为DA6475000), 并制定了相应标准与基准, 以便管理。我国新修订的《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中^[5], 在集中式生活饮用水地表水源地特定项目内, 将硝基苯的环境安全标准浓度限值为 $\leq 17\text{ }\mu\text{g/L}$ 。美国国家环保局 (EPA) 把硝基苯的环境水质基准定为 $17\text{ }\mu\text{g/L}$, 而各州的饮用水标准也对硝基苯的浓度限值也比国家基准更为严格, 如亚利桑那州、堪萨斯州、缅因州饮用水水质标准的硝基苯浓度限值分别为 $3.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $1.4\text{ }\mu\text{g/L}$ ^[6], 俄罗斯仍沿用前苏联饮

基金项目: 国家科技支撑重大项目 (2008BAC43B01)

作者简介: 李俊生 (1968年生), 男, 研究员, 博士, 主要从事生态环境保护方面的研究。E-mail: lijsh@craes.org.cn

收稿日期: 2008-07-05

用水水质标准与地表水水质标准,硝基苯浓度限值为 $20 \mu\text{g/L}$ ^[6]。

2 硝基苯对人体健康的影响

2.1 暴露途径

居住在受硝基苯污染地区的人群可能会通过空气、地表水、地下水以及生物摄取途径暴露于硝基苯危害中,环境中的硝基苯可通过吸入、皮肤接触与口腔接触等途径直接进入生物体内和人体内^[7]。硝基苯污染皮肤后的吸收率为 $2 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$,其蒸气可同时经皮肤和呼吸道吸收,在体内总滞留率可达 80% ^[7]。由于硝基苯能够在生物体内积累,产生生物放大效应,所以,在实际调查中,硝基苯的暴露群体范围难以界定^[8]。

2.2 人体健康的影响

国内外有关硝基苯污染事故调查和动物实验表明,硝基苯进入人体后,通过形成高铁血红蛋白,形成溶血作用,影响肝、脾、肾等脏器功能,重度中毒可能对神经系统产生损伤,甚至致畸、致突变。

古梅^[9]调查了一起硝基苯皮肤渗入性急性中毒事故,患者高铁血红蛋白提高 7.5% ;王敏等人^[10]调查了一起饮用水硝基苯污染事件后发现患者主要表现腹痛、腹泻,全身起红色小丘疹等症状;解关兴^[11]对在—起硝基苯气体逸出事件中6例男性患者的临床症状进行了总结,其临床表现为:轻度中毒表现为头痛、头晕、乏力、恶心,中度中毒表现出尿频、尿痛、或口唇轻度紫绀,严重者出现血红蛋白尿、肝功能异常,甚至影响神经系统功能,出现昏迷、抽搐等症状。

美国环保局(EPA)1985年硝基苯毒理学评价报告称:硝基苯对大白鼠(*rato grande*)的 LD_{50} (半致死数量)为 640 mg/kg 、皮肤(真皮)接触为 2100 g/kg ,吸入性 LD_{50} 为 556 g/kg ^[12]。但之前的动物实验发现,大白鼠硝基苯的最小致命皮肤接触剂量为 0.4 mL/kg 体重(480 mg/kg 体重),临床表现为生物器官充血,且肝脏肿大,颜色呈紫酱色^[13]。Sziza与Magos^[14]用每千克体重 640 mg 的硝基苯浓度,采用口腔接触法对雌性大白鼠(体重 $170\sim 200 \text{ g}$)血液中高铁血红蛋白浓度进行测定,在该浓度条件下,大白鼠血液中高铁血红蛋白浓度分别为 11% (0.5 h)、 19% (1 h)与 28% (2 h)。Morgan等^[15]使用 550 mg/kg 体重的硝基苯对雄性Fischer-344大白鼠进行毒理实验, 24 h 内,大白鼠产生嗜睡与意识混乱症状, $36\sim 48 \text{ h}$ 内,对意识混乱症状加重,且丧失对刺激的正确反应, 48 h 后,硝基苯对大白鼠脑干细胞产生损害, Morgan等^[15]认为硝基苯可能作为损害脑组织的初始化合物参与了体内代谢。Xu等人^[16]采用单细胞凝胶电泳(the single cell gel electrophoresis, SCGE)技

术研究了五种硝基苯类物质(间二硝基苯(m-DNB)、2,4-二硝基苯(2,4-DNT)、2,6-二硝基甲苯(2,6-DNT)、4-硝基甲苯(4-NT)、2,4-二硝基苯胺(2,4-DNAn))对大白鼠生殖细胞DNA的损伤实验,结果显示,不同剂量组与受控组损伤程度具有显著相关性($P<0.01$),五种硝基苯类物质对大白鼠生殖细胞都有损害,产生损害浓度范围分别为:m-DNB为 $0.04\sim 25 \mu\text{mol/L}$;2,4-DNT、2,6-DNT、4-NT为 $0.032\sim 500 \mu\text{mol/L}$;2,4-DNAn为 $0.8\sim 20 \mu\text{mol/L}$,且损害随浓度升高而增加,表现出对数型剂量-效应关系。虽然美国环保局水质基准认为硝基苯为非致癌污染物^[6],但韩春华等人^[17]采用不同浓度梯度的硝基苯作用于体外培养 24 h 的人肝癌细胞株实验,以研究硝基苯对肝癌细胞系的细胞毒性机制,结果表明,当硝基苯浓度 $\geq 8 \text{ mol/L}$ 时可明显引起细胞死亡,硝基苯对体外培养的肝细胞具有一定的细胞毒性,因此,他们认为硝基苯作为一种非遗传毒物,可能通过促进细胞增殖而致癌,是一种潜在的致癌物质。

3 硝基苯生物富集与生态毒理

3.1 生物富集与释放

世界卫生组织一份环境健康基准报告(230号)(简称“基准230”)对硝基苯在水生生物体内的积累做出了详尽的论述。该报告认为^[18],在水生环境中,硝基苯能够被植物吸收并储存于植物根部,但仅有极少量被输送到植物其他部位,而且在蚤(*Daphnia carinata*)、螺(*Lymnaea stagnalis*)、摇蚊(*Chironomidae*)幼虫、藻类、鱼类及各种微型游泳动物体内的积累也随水体中硝基苯浓度降低而快速释放,很难在水生生物体内形成生物积累效应或通过食物链被放大。Zhao等人^[19]根据系统动力学原理和DYNAMO语言系统,动态仿真模拟了硝基苯在鱼体中的富集释放过程,认为鱼类对硝基苯的富集与释放作用迅速,在清水中的释放时间为 2 h 左右,释放量超过 80% 。

3.2 生态毒理

“基准230”^[18]还综合叙述了硝基苯的生态毒理效应。对藻类的研究表明,硝基苯在 96-h EC_{50} 值条件下对淡水藻类生长产生抑制的浓度范围为 $17.8\sim 53 \text{ mg/L}$;对淡水无脊椎动物的研究表明,硝基苯对蚤类产生急性毒性($24\text{-to } 48\text{-h LC}_{50}$,即 $24\text{、} 48$ 小时内半致死浓度,下同)的浓度为 24 mg/L ,对螺产生急性毒性的浓度为 140 mg/L ,而对硝基苯敏感种扁形虫(*Pseudoceros dimidiatus*)产生急性毒性的浓度为 2 mg/L (168-h LC_{50} 条件下); 20 d 内对蚤类进行长期毒性测试, LC_{50} 为 34 mg/L ;影响繁殖力的 EC_{50} (半有效浓度,下同)为 10 mg/L ;

无效应浓度 (no-observed-effect concentration, NOEC) 为 1.9 mg/L。因此“基准 230”认为, 淡水无脊椎动物对硝基苯不甚敏感。“基准 230”同时指出, 与无脊椎动物类似, 淡水鱼类对硝基苯也具有低敏感度: 在 96 h 内, 硝基苯对青鳉鱼 (*Oryzias latipes*) 的 LC₅₀ 为 24 mg/L, 对孔雀鱼 (*Poecilia reticulata*) 的 LC₅₀ 为 142 mg/L, 此外, 在超过 18 d 的暴露条件下, 浓度为 7.6 mg/L 的硝基苯对青鳉鱼的死亡与生物行为没有影响。

在水生生物毒理研究方面, 我国学者也做了大量研究。卢玲等^[20]测定了半静态条件下, 酚类、烷基类和硝基苯类的 12 种化学品以及天津、江苏、辽宁 3 个环境水样对剑尾鱼 (*Xiphophorus helleri*) 和稀有鮈鲫 (*Gobiocypris rarus*) 的 96 h LC₀, LC₅₀ 和 LC₁₀₀ 值, 结果发现, 硝基苯对二种实验鱼类均属于中等毒性; 王洋峰等人^[21]研究了静水条件下 13 种硝基苯类化合物对大型蚤 (*Daphnia magna*, HB) 的 24 h 和 48 h 的 LC₅₀, 结果发现硝基苯类化合物因取代基的不同或取代基位置差异表现出不同毒性, 其中, 硝基苯的 24 h 和 48 h 的 LC₅₀ 分别为 (38.52±8.12) mg·L⁻¹ 和 (16.30±1.52) mg·L⁻¹, 在 13 种硝基苯类化合物毒性排列中分别为第 12 位与第 13 位, 实验结果还证实, 硝基苯在引入羟基后, 随着分子极性不断增强, 化合物毒性也逐渐增强; 而在硝基苯分子中引入第二个硝基提高了分子的还原强度, 也使化合物毒性逐渐增大。此外, 王宏等人^[22]研究了硝基苯类化合物对水体中不同营养级的水生生物 (绿藻、水蚤和鱼类) 的急性毒性, 调查了硝基苯类化合物通过水生生物食物链对水生生物的毒性效应, 结果发现, 硝基苯对斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 96 h 半数活动抑制浓度 (EC₅₀) 为 81.4 p/(mg·L⁻¹), 为中等毒性水平; 大型蚤 (*Daphnia magna*) 48 h 的 EC₅₀ 为 9.34 p/(mg·L⁻¹), 为低毒性水平; 剑尾鱼 96 h LC₅₀ 为 45.5 p/(mg·L⁻¹), 为中等毒性水平。硝基苯对以上 3 种生物的预测安全浓度为 16.5 p/(mg·L⁻¹)。此外, 研究结果也证明了卢玲^[20]与王洋峰^[21]等人的实验结果, 即烷基类物质对水生生物的毒性随甲基取代基数量的增加而增大, 因此, 不含取代基的硝基苯在硝基苯类物质中毒性相对较小。

4 硝基苯在环境中的转归途径与机理

4.1 硝基苯进入环境的途径与环境浓度

硝基苯多数是人工合成并随着人类生产和生活排放到环境中的污染物^[23]。据统计^[24], 工厂废污水排放中的硝基苯浓度从 0.09%~2.0% 不等。Pope 等 (1988)^[25]认为在硝基苯生产过程中, 每生产单位 (kg) 硝基苯的普通损失因子为 8×10^{-6} kg, 易散

性损失因子为 3.1×10^{-4} kg, 储存消耗因子 6.0×10^{-3} kg。

在以硝基苯为原料生产其他化工产品时, 硝基苯也有可能进入环境。如在二氯苯胺与二硝基苯的生产过程中, 硝基苯的损失因子为 1.5×10^{-3} kg^[25]。一般情况下, 每消耗单位 (kg) 硝基苯原料, 硝基苯的普通损失因子为 1.05×10^{-3} kg, 易散性损失因子为 3.0×10^{-4} kg, 储存消耗因子 1.5×10^{-4} kg^[24]。

不过, 在环境取样调查中发现, 除少数受工业污染较为严重的地区外, 硝基苯通常在地表水环境中的浓度较低, 浓度一般为 0.1~1 μg/L, 且硝基苯在地下水中的浓度一般也因各个地区的工业生产状况不同而有较大差异^[18]。如 Otson 等 (1982)^[26]对加拿大 30 处饮用水处理设施进行以 5 μg/L 硝基苯为检测限值, 并未检出硝基苯存在; 荷兰对其 50 处饮用水源进行检查, 检出硝基苯平均浓度为 0.1 μg/L, 最大检出浓度为 0.7 μg/L^[27]; Staples 等^[28] (1985) 运用 US STORET 数据库, 报道了以 500 μg/kg 干重为检出限值, 对美国本土的 349 个样品进行了检测, 并未检测出硝基苯存在。我国还未见大面积开展环境硝基苯监测的报道。

4.2 硝基苯的降解

4.2.1 光催化降解

在自然环境中, 硝基苯在阳光中近紫外光的照射下, 可直接降解。如在 40°N 的中纬度地区, 硝基苯在自然光催化作用下的降解寿命为 2.5~6 d^[29], 而在紫外线照射下, 硝基苯降解速率快于太阳光照条件下的速率^[30-31]。若水体中含有 O₃^[31]、H₂O₂^[31-32]、TiO₂^[32-33]、Degussa P-25^[33] 等活性催化剂情况下, 硝基苯的降解速率更快。硝基苯在水体中的光催化主要降解产物为苯胺^[34]。

4.2.2 辐射降解

在实验室条件下, 水体中硝基苯受到各种射线照射, 也能形成降解。Zhang^[35]等使用 γ 射线对模拟状态下的硝基苯工业废水进行辐射实验, 发现 γ 射线对硝基苯辐射降解过程符合拟一阶反应 (pseudo-first-order), 同时废水中的溶解氧能够促使促进硝基苯辐射降解。测定结果还显示, 经 γ 射线辐射后, 硝基苯的降解产物为硝基酚、亚硝基苯以及对苯二酚等物质。

4.2.3 超声波振荡降解

使用超声波处理有机污染物是 90 年代发展起来的一种新的降解处理技术, 具有低能耗、少污染的特点。靳强等^[36]研究了硝基苯水溶液的超声波降解动力学, 结果证明硝基苯超声波降解属于假一级动力学反应, 其主要降解产物为邻硝基酚及对硝基酚两种物质。采用超声微电场协同处理硝基苯溶

液,可提高降解速率,其主要中间降解产物为苯胺、偶氮苯、1-氧,2-苯基-二氮烯、1,2-苯二甲酸二丁酯、1,2-苯二甲酸丁酯异丁酯等,最终产物为二氧化碳、水以及无机盐等无害产物^[37]。此外,采用电化学协同作用^[38]、Fenton 试剂^[39]等方法也可提高硝基苯的超声波振荡降解速率,但中间产物的毒性更强于硝基苯,只有将这些中间产物完全降解,使中间产物完全降解形成硝酸根与无机盐等化合物,才能够避免以上毒物对环境的损害^[39]。因此,评价硝基苯的降解,不能仅仅注重硝基苯的降解率,更重要的是评价其降解中间产物的化学特性和毒性,同时还要观察这些降解的中间产物在环境中是否能够完全降解。

4.2.4 生物降解

硝基苯在自然环境中的迁移转化过程中,各种生物体对硝基苯类化合物的降解作用不可忽视。环境中的各种微生物也可以在厌氧条件下共同作用,对硝基苯进行降解。在厌氧条件下,硝基苯主要通过两种途径降解^[40]:(1)一种是还原途径,硝基苯类化合物中的硝基被还原成胺基,而生成的胺类化合物又进一步被矿化;(2)一种是氧化途径,即硝基苯在双加氧酶作用下生成儿茶酚。一般情况下,硝基苯厌氧降解产物为苯胺,被理解为硝基苯上的硝基得电子还原所致。脱下的氨基被微生物利用作为生长氮源,剩下的芳香烃不能进行开环降解^[41]。Nishino 等人^[42]从受硝基苯污染地区分离出 155 株菌株,其中 154 株采用还原途径降解硝基苯,只有一株采用氧化途径,说明在细菌在环境中普遍利用还原途径代谢硝基苯。国内学者也从硝基苯污染液中分离出不同的菌株^[43-46]。此外,国内学者还发现假单胞细菌 *Pseudomonas sp.JXs165*^[47]、枯草芽孢杆菌、门多萨假单胞菌、肺炎克雷伯氏菌及人苍白杆菌等^[41]对硝基苯的好氧降解特性,并对其降解机理进行了分析。加入环糊精(HP- β -CD)等营养物质能促进菌类的生长,加速其生物降解速率^[40, 48]。

4.3 吸附作用

硝基苯难溶于水,但土壤、木炭、矿物质等对其有吸附作用。如海洋底泥对硝基苯具有一定的吸附能力^[49],膨润原土^[50]及改性膨润土^[51]对硝基苯也有很好的吸附性能,而且加入有机碳的土壤对硝基苯的吸附能力明显增强^[52-53]。Wu 等人^[54]还研究了粉煤灰及煤矸石等几种矿物质对硝基苯的吸附性能,实验结果表明,矿物质对硝基苯的吸附能力取决于其中的有机碳含量。在 2005 年松花江硝基苯污染事件应急处置中发现,使用秸秆等植物对硝基苯也有很好的吸附功能。

5 研究展望

硝基苯虽然是中毒性环境污染物,但由于其是重要化工原料,且易燃易爆,容易造成环境污染。目前我国,对环境硝基苯在环境中分布及其迁移转化过程的协同作用与相互影响、硝基苯各介质间迁移转化过程对其生态环境效应影响的研究研究还十分有限,而且缺乏相应的污染防控措施和政策。未来研究的重点主要包括:(1)硝基苯环境暴露的原位监测与评价,快速识别其污染源;(2)硝基苯在不同营养级生态系统中的迁移转化行为及其动力学原理,判别其在不同生态系统中的迁移行为规律;(3)硝基苯的降解过程,尤其是自然环境条件下硝基苯的光降解行为、生物降解行为和吸附过程动力学研究,为进一步研究硝基苯污染防治奠定科学基础;(4)借鉴国际上已有的先进技术和经验的基础上,积极开展硝基苯的生态毒理基准研究,建立适应我国环境健康特征的健康标准;(5)加强硝基苯污染的环境风险评估研究,做出科学的风险评价,为顺应我国环境保护要求,制订硝基苯污染事件风险预防预案,从而为预防硝基苯及其类似污染物污染突发事件的防治提供技术支撑,同时对国内硝基苯的污染现状和危害开展重点调查,发展有效的控制技术和治理方案,促进区域可持续发展,为制定硝基苯等污染控制政策提供科学依据。

参考文献:

- [1] Amoores J E, Hautala E. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution[J]. *Journal of Applied Toxicol*, 1983, 3: 272-290.
- [2] Manufacturing Chemists Association. Research on Chemical Odors[M]. Part 1. Odor thresholds for 53 commercial chemicals. Washington, DC: Manufacturing Chemists Association, 1968: 23.
- [3] MABEY W R, SMITH J H, PODOLL R T, et al. Aquatic Fate Process Data for Organic Priority Pollutants[M]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1982.
- [4] BRIGGS G G. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol:water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor[J]. *Journal of Agriculture Food Chemical*, 1981, 29: 1050-1059.
- [5] 夏青, 陈艳卿, 刘宪兵. 水质基准与水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
Xia Qing, Chen Yanji, Liu Xianbin. Criteria and Standard of Water Quality[S]. Beijing: Chinese Standard Press, 2004.
- [6] Environmental Protection Agency of the United States. National Recommended Water Quality Criteria (4304T)[M]. Washington: 2004.
- [7] WHO. Environmental Health Criteria 230[M]. 2003.
- [8] DORIGAN J, HUSHON J. Air Pollution Assessment of Nitrobenzene[M]. McLean, Virginia: The Mitre Corporation, 1976.
- [9] 古梅. 一起硝基苯急性中毒事故调查[J]. *职业与健康*, 2002, 18(9): 22.
Gu Mei. Investigation a accident in acute toxicosis of Nitrobenzene leaking out[J]. *Occupation and Health*, 2002, 18(9): 22.

- [10] 王敏, 马波. 硝基苯污染井水调查[J]. 中国公共卫生, 2005, 21(1): 51.
Wang Min, Ma Bo. Investigation a accident in well pollution of Nitrobenzene[J]. China Public Sanitation, 2005, 21(1): 51.
- [11] 解关兴. 硝基苯中毒6例[J]. 临床急诊杂志, 2002, 3(1): 49.
Xie Guanxing. 6 toxicosis examples of Nitrobenzene[J]. Journal of Clinic Emergency. 2002, 3(1): 49.
- [12] U.S.Environmental Protection Agency. Health Effects Assessment for Nitrobenzene[M]. Cincinnati, OH: 1987.
- [13] SHIMKIN M B. Acute toxicity of mononitrobenzene in mice[J]. Proc Soc Exp Biol Med, 1939, 42: 844, 846.
- [14] SZIZA M, MAGOS L. Toxicologische Untersuchung einiger in der ungarischen Industriezur Anwendung gelangenden aromatischen Nitroverbindungen[J]. Arch Gewerbepathol Gewerbehyg, 1959, 17: 217-226.
- [15] MORGAN KT, GROSS EA, LYGHT O, et al. Morphologic and biochemical studies of a nitrobenzene-induced encephalopathy in rats[J]. Neurotoxicology, 1985, 6: 105-116.
- [16] XU J, JING T, YANG L, et al. Effects of Nitrobenzenes on DNA damage in germ cells of rats[J]. Chemical Research Chinese U, 2006, 22(1): 29-32.
- [17] 韩眷华, 王起恩, 吴萍, 等. 硝基苯对肝癌细胞系的细胞毒性机制[J]. 中华预防医学杂志, 2001, 35(1): 48-50.
Han Juanhua, Wang Qien, Wu Ping, et al. A study on mechanism for cytotoxicity of nitrobenzene to hepatocarcinoma cell line[J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2001, 35(1): 48-50.
- [18] World Health Organization. Environmental Health Criteria 230[M]. Geneva: Corrigena Publish, 2003.
- [19] ZHAO W, HU K. A dynamic simulation of transformation of nitrobenzene in Shonghua River[J]. Chemistry Magazine, 2004, 6(11): 83-90.
- [20] 卢玲, 沈英娃. 酚类、烷基苯类、硝基苯类化合物和环境水样对剑尾鱼和稀有鮡鲫的急性毒性[J]. 环境科学研究, 2002, 15(4): 57-59.
Lu Ling, Shen Yingwa. Acute toxicity of phenol, alkyl benzene, nitrobenzene and water sample to sword fish and rare minnow[J]. Research of Environmental Sciences, 2002, 15(4): 57-59.
- [21] 王洋峰, 吕玉新. 用水生态毒理学方法评价13种硝基苯类化合物的急性毒性[J]. 新乡医学院学报, 2004, 21(6): 456-457, 460.
Wang Yangfeng, Lv Yuxin. Assessment of acute toxicity about 13 kinds of nitrobenzol compound by aquatic ecological toxicological assay[J]. Journal of Xinxiang Medical College, 2004, 21(6): 456-457, 460.
- [22] 王宏, 沈英娃, 卢玲, 等. 几种典型有害化学品对水生生物的急性毒性[J]. 应用与环境生物学报, 2003, 9(1): 49-52.
Wang Hong, Shen Yingwa, Lu Ling, et al. Acute toxicity of typical hazard chemicals to three kinds of aquatic organisms[J]. Chinese Journal of Applical Environmental Biology, 2003, 9(1): 49-52.
- [23] YOSHIDA K, SHIGEOKA T, YAMAUCHI F. Estimation of environmental fate of industrial chemicals[J]. Toxicol Environ Chem, 1988, 17: 69-85.
- [24] DORIGAN J, HUSHON J. Air Pollution Assessment of Nitrobenzene[M]. McLean, Virginia, 1976. The Mitre Corporation(NTIS No. PB257-776).
- [25] POPE A A, CRUSE P A, MOST C C. Toxic Air Pollutant Emission Factors. A Compilation for Selected Air Toxic Compounds and Sources[M]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1988.
- [26] OTSON R, WILLIAMS L, BATSKOR I A. Volatile organic compounds in water at thirty Canandia potable water treatment facilities[J]. Journal of Associate Anal Chemical. 1982, 65: 1370-1374.
- [27] BUA. Nitrobenzene GDCh-Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental relevance[M]. Stuttgart, S: Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1994: 100.
- [28] STAPLES C A, WEMER A F, HOOGEEN T J. Assessment of priority pollutant concentrations in the United States using STORET database[J]. Environol Toxicol Chemical, 1985, 4: 131-142.
- [29] ZEPP R G, SCHLOTZHAUER P F. Influence of algae on photolysis rates of chemicals in water[J]. Environmental Science Technology, 1983, 17: 462-468.
- [30] DHANANJAY S B, SANJAY P K, SUDHIR B S, et al. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 102: 283-290.
- [31] 童少平, 褚有群, 马淳安, 等. O₃/UV降解水中的乙酸和硝基苯[J]. 中国环境科学, 2005, 25(3): 366-369.
Tong Shaoping, Chu Youqun, Ma Chun'an, et al. The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O₃/UV[J]. China Environmental Science, 2005, 25(3): 366-369.
- [32] LI Q, GU C, DI Y, et al. Photodegradation of nitrobenzene using 172 nm excimer UV lamp[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 25(1): 26-35.
- [33] PRIYA M H, MADRAS G. Photocatalytic degradation of nitrobenzenes with combustion synthesized nano-TiO₂[J]. Chemistry, 2006, 178: 1-7.
- [34] SONG S, HE Z, CHEN J. US/O₃ Combination Degradation of Aniline in Aqueous Solution[M]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006.
- [35] ZHANG S, FENG S, YU H, et al. Degradation of nitrobenzene in wastewater by γ -ray irradiation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16(3): 364-366.
- [36] 靳强, 郑正, 张全兴, 等. 硝基苯水溶液的超声波降解动力学[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 154-158.
Jin Qiang, Zheng Zheng, Zhang Quanxing, et al. The dynamics of ultrasonic degradation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(2): 154-158.
- [37] 卞华松, 张大年, 赵一先, 等. 水溶液中硝基苯的超声微电场降解[J]. 环境化学, 2002, 21(3): 264-270.
Bian Huasong, Zhang Danian, Zhao Yixian, et al. The sonoelectrochemical degradation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2002, 21(3): 264-270.
- [38] 傅敏, 丁培道, 蒋永生, 等. 超声波与电化学协同作用降解硝基苯溶液的实验研究[J]. 应用声学, 2004, 23(5): 36-40.
Fu Min, Ding Peidao, Jiang Yongsheng, et al. Experimental study on degradation of nitrobenzene solution by electrochemical oxidation with ultrasound[J]. Applied Acoustics, 2004, 23(5): 36-40.
- [39] 傅厚墩, 赵俐敏, 冯娟, 等. Fenton 试剂-超声波降解硝基苯产物的分析[J]. 四川环境, 2005, 24(3): 12-14.
Fu Houdun, Zhao Limin, Feng Juan, et al. Determination of Products of Nitrobenzene Degraded by Fenton Reagent-Ultrasonic Wave[J]. Sichuan Environment, 2005, 24(3): 12-14.
- [40] 邵云, 高士祥, 杨彬, 等. HP- β -CD 对不动杆菌降解高浓度硝基苯的影响[J]. 中国环境科学学报, 2004, 24(4): 690-695.
Shao Yun, Gao Shixiang, Yang Bin, et al. Effect of HP- β -CD on the biodegradation of nitrobenzene at high concentration by Acinetobacter sp[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(4): 690-695.
- [41] 韦朝海, 侯轶, 任源, 等. 硝基苯好氧降解的共基质及生物协同作用[J]. 中国环境科学, 2000, 20(3): 241-244.
Wei Chaohai, Hou Yi, Reng Yuan, et al. Bio-cooperation effect and mixing substrates in the aerobic degradation of nitrobenzene[J]. China Environmental Science, 2000, 20(3): 241-244.
- [42] NISHINO S F, SPAIN J C. Degradation of nitrobenzene by a Pseudo-

- monas pseudoalcaligenes[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(8): 2520-252.
- [43] 郑金来, 李君文, 晁福寰. 苯胺、硝基苯和三硝基甲苯生物降解研究进展[J]. 微生物学通报, 2001, 28(5): 85-88.
Zheng Jinlai, Li Junwen, Zhao Fuhuan. Advance in study on biodegradation of aniline, nitrobenzene and trinitrotoluene[J]. Microbiology, 2001, 28(5): 85-88.
- [44] 赵钰, 曾苏, 傅大放, 等. 多株硝基苯降解菌的筛选[J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8(4): 427-429.
Zhao Yu, Zeng Su, Fu Dafang, et al. Screening of some novel nitrobenzene degrading strains[J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2002, 8(4): 427-429.
- [45] 侯轶, 任源, 韦朝海. 硝基苯好氧降解菌筛选及其降解特性[J]. 环境科学研究, 1999, 12(6).
Hou Yi, Reng Yuan, Wei Chaohai. Choose of nitrobenzene degrading bacteria and characteristics of aerobic degradation[J]. Environmental Science Research, 1999, 12(6).
- [46] 蔡邦成, 高士祥, 肖琳, 等. 一株硝基苯高效降解菌的筛选及其降解特性[J]. 环境科学技术, 2003, 26(4): 1-2, 58.
Cai Bangcheng, Gao Shixiang, Xiao Lin, et al. Screening of an effective nitrobenzene degrading strain and its biodegradation characteristics[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 26(4): 1-2, 58.
- [47] 王竞, 周集体, 张劲松, 等. 假单胞菌 JX165 及其完整细胞对硝基苯的好氧降解[J]. 中国环境科学, 2001, 21(2): 144-147.
Wang Jing, Zhou Jiti, Zhang Jinsong, et al. Aerobic degradation of nitrobenzene by Pseudomonas sp. JX165 and its intact cells[J]. China Environmental Sciences, 2001, 21(2): 144-147.
- [48] 孔德洋, 高士祥, 林志芬, 等. 环糊精对硝基苯微生物降解的影响[J]. 中国环境科, 2004, 24(5): 576-578.
Kong Deyang, Gao Shixiang, Lin Zhifen, et al. Influence of cyclodextrin on the biodegradation of nitrobenzene[J]. China Environmental Sciences, 2004, 24(5): 576-578.
- [49] ZHAO X, YANG G, GAO X. Studies on the sorption behaviors of nitrobenzene on marine sediments[J]. Chemosphere, 2003, 52: 917-925.
- [50] 任广军, 翟玉春, 宋恩军, 等. 水中硝基苯在柱撑膨润土上的吸附行为[J]. 化工学报, 2004, 55(11): 1833-1836.
Reng Guangjun, Zhai Yuchun, Song Enjun, et al. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by inorgano-organo-montmorillonites[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004, 55(11): 1833-1836.
- [51] 王惠娟, 曹明礼, 张明, 等. 改性膨润土的制备及其对水溶液中硝基苯的吸附作用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, 5: 35-38.
Wang Huijuan, Cao Mingli, Zhang Ming, et al. Preparation of modified montmorillonite and its adsorption for nitrobenzene from solution[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2003, 5: 35-38.
- [52] LØKKE H. Sorption of selected organic pollutants in Danish soils[J]. Ecotoxicol Environ Safe, 1984, 8: 395-409.
- [53] PIET G J, MORRA C H, De Kruijff H A. The behavior of organic micropollutants during passage through the soil[J]. Stud Environ Sci, 1981, 17: 557-564.
- [54] WU Q, BLUME H P, REXILIUS L, et al. Sorption of atrazine, 2,4-D, nitrobenzene and pentachlorophenol by urban and industrial wastes[J]. European Journal of Soil Science, 2000, 51, 335-344.

A review on the research of environmental effects of nitrobenzene

Li Junsheng, Xu Jing, Luo Jianwu, Luo Zunlan

Chinese Research of Academy Environmental Science, Beijing 100012, China

Abstract: Nitrobenzene pollution threatens ecosystems and human health, the environmental toxicology of nitrobenzene has been received much more attention in international contrast to the preliminary stage of china. This paper provides a review on the research progress of environmental impacts of nitrobenzene, introducing its basic physico-chemical properties, purpose, environmental benchmark and standard values, eco-toxicological effects and transformation and transport in ecosystems. The study shows that environmentally exist nitrobenzene is a low-toxic pollutant that insoluble in water but soluble in organic solvent, causing longterm pollutions in water and soil, the compound can also accumulate in living organisms to produce biological amplification. Consequently, nitrobenzene with higher concentration causes considerable ecological risks on ecosystems and human health. However, ultraviolet, γ -ray, acoustic oscillations and bio-degradation in natural environment may degrade this compound, biological and physical adsorptions can also dilute nitrobenzene concentration to reduce the toxicity of nitrobenzene. At present, more in-depth studies should be done to understand the synergys and interactions of nitrobenzene transformation and transportation in natural ecosystems.

Key words: nitrobenzene; environmental effects; review