

两种土壤中对硝基氯苯被 Fe⁰ 还原的对比研究

邱罡, 谢凝子, 陈少瑾*, 吴双桃

韩山师范学院环境化学应用技术研究所, 广东 潮州 521041

摘要: 利用零价铁(Fe⁰)还原技术修复受对氯硝基苯(*p*-CNB)污染的土壤, 研究常温常压下松砂土和中壤土两种不同土壤的理化性质对还原反应的影响。结果表明: Fe⁰能有效还原松砂土和中壤土中的 *p*-CNB, 生成对应的苯胺化合物, 降低毒性; 当土壤中 *p*-CNB 的含量约为 2.5×10⁻⁶ mol·g⁻¹, Fe⁰用量为 25 mg·g⁻¹, 反应体系中水分含量为 0.75 mL·g⁻¹时, 于 25 °C 反应 2 h 后, 松砂土和中壤土中 *p*-CNB 的还原率均超过 93%; 还原反应在中壤土中进行得较快。污染物在土壤中的老化时间对 Fe⁰ 还原降解效果影响很小, 而土壤粒径、土壤是否灭菌以及土壤有机质含量等因素则对还原有较明显影响; 还原降解反应在没有灭菌、有机质含量较高且粒径偏小的壤土中进行得最彻底。

关键词: 对氯硝基苯 零价铁 还原 土壤理化性质

中图分类号: X131.3

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 06-2156-05

对硝基氯苯(*p*-chloronitrobenzene, *p*-CNB)是制备偶氮染料和硫化染料的中间体, 也是制造农药、橡胶、防腐剂等的重要工业原料, 我国生产的 *p*-CNB 占全世界总产量的 60%以上^[1]。随着 *p*-CNB 工农业生产上的广泛应用, 越来越多的 *p*-CNB 被排放出来, 通过各种途径进入到水体和土壤环境中, 成为环境的重要污染物。因此, 研究 *p*-CNB 在环境中的迁移转化等行为具有重要的意义。利用零价铁修复环境中有机污染物是近年发展起来的一种新技术, 国内外学者多将其应用在水污染方面的研究^[2-5], 而应用于土壤污染治理方面的不多。课题组以往的研究^[6-8]也多集中在单一土壤中的零价铁对不同硝基化合物的还原修复, 并未注重不同类型土壤对还原效果的影响。而土壤是一个复杂的多介质多界面非均相体系, 土壤类型及其各项理化性质均会对零价铁还原降解土壤中有机污染物产生影响。因此, 试验利用零价铁(Fe⁰, ZVI)还原技术, 在以往基础上对松砂土和中壤土这 2 种不同类型的土壤对 Fe⁰ 还原降解 *p*-CNB 效果进行研究, 探讨土壤粒径、土壤中细菌和有机质含量等土壤理化性质对 *p*-CNB 效果的影响, 以其对该技术的深入应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: 对氯硝基苯(*p*-CNB, CP)、环己烷(A.R)、甲醇(A.R)和硫酸(A.R), 国药集团化学试剂有限公司; 铁粉(A.R), 天津市福晨化学试剂厂。

仪器: 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, 6890N

GC-5973N MSD, 美国安捷伦公司)、恒温生化培养箱(SPX-250B-Z 型, 上海博迅实业有限公司医设备厂)、旋涡混合器(XW-80A 型, 上海精科实业有限公司); 离心机(TDL-2B 型, 上海安亭科学仪器厂); 真空干燥箱(DZF-6020 型, 上海精宏实验设备有限公司); pH 计(pHS-3C 型, 上海精密科学仪器有限公司)。

1.2 土壤样品

土壤样品分别采自潮州市郊废弃水田、河边香蕉园, 采样深度为 0~20 cm 耕作层土壤。将采集的土壤置于阴凉处自然风干, 研磨过 0.25 mm 孔径国家标准检验筛后备用。经 GC-MS 检测, 土壤中无 *p*-CNB 及中间、最终产物等。土壤理化性质见表 1。其中土壤有机质含量的测定采用电热板加热-K₂Cr₂O₇ 容量法^[9]; 土壤 pH 值采用水浸提电位测定法^[9]。

表 1 供试土壤样品的理化特性

Tab.1 The chemical and physical characteristics of soil samples

土壤类型	采样点	pH 值	w(有机质)/(g·kg ⁻¹)
中壤土	水田	5.23	17.3
松砂土	河边	5.48	3.9

1.3 实验方法

铁粉前处理: 称取一定量铁粉, 用 0.1 mol·L⁻¹ 的稀硫酸洗涤除去表面氧化层, 用二次蒸馏水洗至中性; 再经甲醇冲洗后, 置于干燥箱中加热抽真空干燥, 密封备用。

土壤的有机质去除: 将装有土样的试管置于

基金项目: 广东省自然科学基金项目(04106270)

作者简介: 邱罡(1979年生), 男, 助理研究员, 硕士, 现主要从事环境污染物降解分析工作。E-mail:chiukang@hstc.edu.cn

*通讯作者: 陈少瑾, 男, 教授, 博士。E-mail:sschen@hstc.edu.cn

收稿日期: 2009-09-07

110 °C 烘箱中加热 5~6 h; 冷却后加入 H₂O₂ 检验, 若无气泡, 表明有机质被去除。

土壤灭菌: 湿热灭菌法, 在 121 °C, 1.1 kg·cm⁻² 压力下, 间歇灭菌 3 次, 每次 30 min。

模拟污染土样的制备: 称取 2.00 g 土样于 15 mm×100 mm 试管中, 加入 10 μL 质量浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 *p*-CNB 甲醇溶液, 在旋涡混合仪上充分振荡混匀, 制得 *p*-CNB 浓度约为 2.5×10⁻⁶ mol·g⁻¹ 的模拟污染土样。

还原反应: 在模拟污染土样中加入 50 mg 铁粉于旋涡混合仪上充分振荡混匀, 再加入 1.50 mL 蒸馏水, 用石蜡膜封口后, 于恒温生化培养箱(25±1) °C 避光反应。每个取样点 3 个重复。

样品处理: 取样后加入 0.5 mL 甲醇, 充分振荡; 加入 1.5 mL 环己烷萃取 5 min; 3 000 r·min⁻¹ 离心 10 min。取上清液, 供 GC-MS 分析。

1.4 分析方法

GC-MS 分析条件: HP-5MS 柱; 进样口温度 220 °C; 色谱柱起始温度 70 °C, 停留 1 min, 再以 20 °C·min⁻¹ 升至 280 °C; GC-MS 接口温度 280 °C; MSD 离子源 230 °C, 四极杆 150 °C; MSD 离子碎片扫描质量范围: 20~230 amu; 载气类型及流量: He, 1 mL·min⁻¹; 不分流进样, 进样量 1 μL。

1.5 数据处理

还原率 = [(空白 *p*-CNB 质量浓度 - 反应后 *p*-CNB 质量浓度) / 空白 *p*-CNB 质量浓度] × 100%

2 结果与讨论

2.1 不同类型土壤下的还原降解

p-CNB 在 2 种不同土壤中的含量均约为 2.5×10⁻⁶ mol·g⁻¹, 零价铁(Fe⁰)用量为 25 mg·g⁻¹, 反应体系中水分含量为 0.75 mL·g⁻¹ 时, 于恒温生化培养箱(25±1) °C 反应 0.5 h 后, GC-MS 测得的 2 种土壤中各种化合物的色谱图如图 1 所示。对松砂土和中壤土这 2 种不同土壤, Fe⁰ 均能有效地将土壤中 *p*-CNB 还原成对应的苯胺类化合物对氯苯胺(*p*-chloro-aniline, *p*-CA), 降低了反应物的毒性。

图 2 为不同土壤反应体系中还原率随时间的变化图。由图可见, 2 h 的还原率均在 93% 以上; 整个还原反应中, 中壤土中 *p*-CNB 还原率始终高于松砂土; 反应初始阶段, 不同土壤类型对 Fe⁰ 还原 *p*-CNB 的速率有一定影响, 还原反应在中壤土中进行的比松砂土稍快; 但随着时间推移, 两者反应速率均减缓、还原率趋于一致。原因可能是随反应产生的氢氧化物等沉淀物覆盖在未反应的 Fe⁰ 表面, 减少了 Fe⁰ 的表面反应活性点位; 同时在反应后期, 污染物 *p*-CNB 的浓度也大幅降低; 2 个因素共同作用造成接触反应几率降低, 抑制了反应进行, 使反

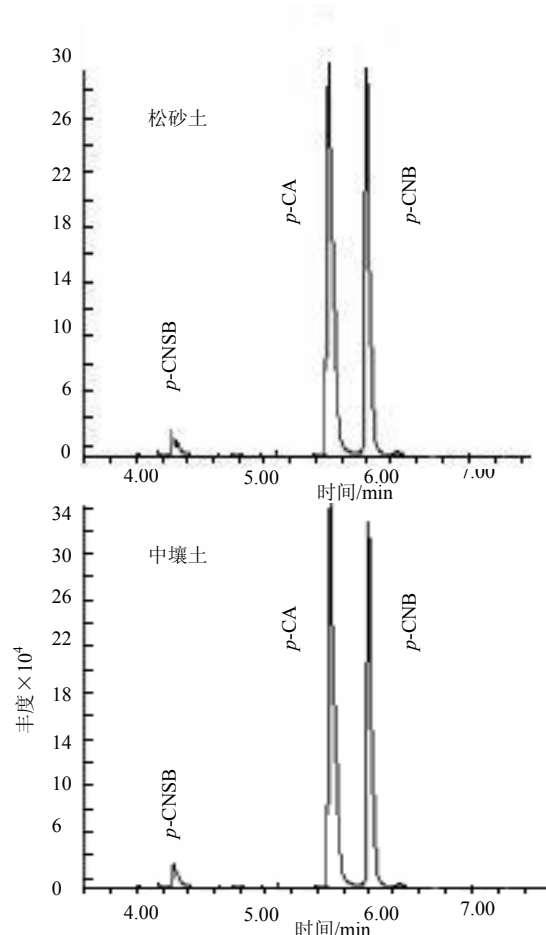


图 1 两种土壤中 *p*-CNB 反应 0.5 h 后的总离子色谱图
Fig.1 GC-MS total ions chromatogram of *p*-CNB in two soils after 0.5 h of reaction

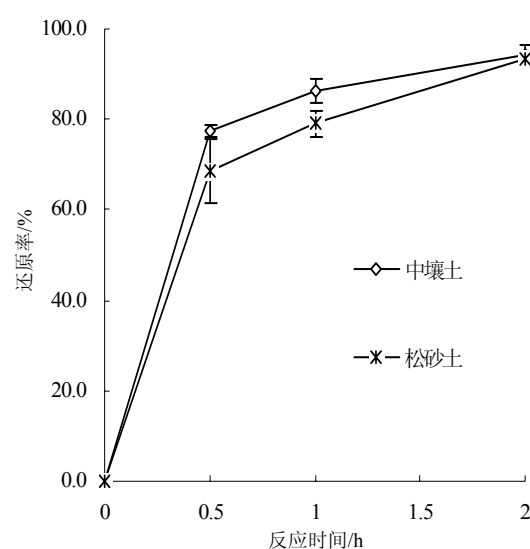


图 2 不同土壤中 *p*-CNB 还原率随时间的变化
Fig.2 Reduction of *p*-CNB with time in two different soils

应速率减缓。

2.2 土壤灭菌对还原率的影响

固定其它初始反应条件(同 2.1 节), 对 2 种土壤进行灭菌处理后反应 1 h, 比较土壤灭菌对还原

效果的影响见表2。由表中可见,灭菌后,*p*-CNB在2种土壤中的还原率都有所下降,土壤灭菌不利于还原反应进行。其原因可能是灭菌后,土壤中微生物等数量大大降低,减少了对有机污染物尤其是低毒还原产物苯胺的利用。而还原产物浓度的降低会促进反应正向进行,即苯胺若能被及时转化利用而减少,则还原反应会继续发生,还原率因此而增大。土壤灭菌减少了微生物对产物苯胺的消耗转化,故灭菌后的还原率会降低。

表2 土壤灭菌对*p*-CNB还原率的影响Tab.2 Effect of soil sterilization on reduction of *p*-CNB

土壤类型	还原率/%	
	灭菌	不灭菌
中壤土	79.82	86.28
松砂土	73.89	79.12

2.3 土壤有机质对还原率的影响

固定其它初始反应条件(同2.1节),去除土壤中的有机质后反应1h,比较土壤有机质对还原效果的影响,见表3。从表中可见,2种土壤中*p*-CNB的还原率均随土壤有机质的去除而明显降低,规律一致。由此推断,土壤中有有机质是影响*p*-CNB还原降解的一个较重要因素,还原率随土壤有机质含量升高而增高。

表3 土壤有机质对*p*-CNB还原率的影响Tab.3 Effect of soil organic matter on reduction of *p*-CNB

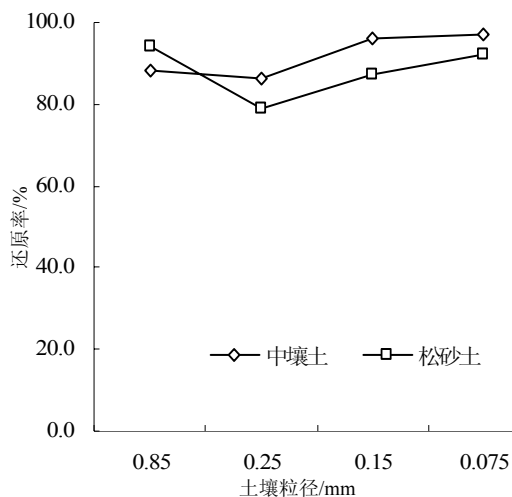
土壤类型	还原率/%	
	去有机质	不去有机质
中壤土	75.90	86.28
松砂土	68.24	79.12

土壤有机质是土壤的重要组成成分,而表面存在大量官能团,活性较高的溶解性有机质又是土壤有机质的重要成分。溶解性有机质包含水溶性有机质和土壤溶液溶解性有机质两类^[10]。它们都可以作为土壤中污染物的载体,对疏水性*p*-CNB有增溶作用,即可促进*p*-CNB在土壤溶液中的溶解,减少挥发损失;同时土壤有机质还可能减缓活性Fe⁰因被氧气氧化而造成的损失。据文献^[6-8,11]推知Fe⁰还原*p*-CNB是基于表面接触的氧化还原反应。若更多*p*-CNB溶解进入土壤溶液,与更多具有反应活性的Fe⁰反应,则还原率会有所提高。前期试验^[6-7]亦表明,酸性氛围可促进还原反应进行。土壤有机质中的富里酸等有机酸成分还可能因电离而提供H⁺,也推动还原反应进行。由于土壤中有有机质的去除是在干热高温中进行,可能会导致部分土壤微生物(如细菌等)的死亡,由2.2节的内容推知,微生物存在可促进还原反应进行,提高还原率。有文献^[12]表明有

机质含量高的土壤中微生物数量多。中壤土中有机质含量较高,故*p*-CNB的还原率高于松砂土;当土壤有机质去除后,还原率均会降低。综上,由于土壤有机质是由多种有机物组成的复杂的混合物,其对Fe⁰还原*p*-CNB效果的影响可能来自多个方面,还需深入研究。但可以肯定的是,土壤有机质含量增加是可以促进还原反应进行的。因此在推广该技术处理砂地等有机质少、贫瘠的污染土地时,可考虑通过增加土壤有机质含量来提高还原降解率。

2.4 土壤粒径对还原率影响

固定其它初始反应条件(同2.1节),改变2种土壤的粒径,将其分别过孔径为0.85、0.25、0.15、0.075 mm国家标准检验筛后反应1h,考察土壤粒径对还原效果的影响,结果见图3。由图可见,当土壤粒径在0.85~0.25 mm之间时,还原率随土壤粒径减小而减小;而粒径为0.25~0.075 mm之间时,还原率则随粒径减小而增大;此规律在松砂土和中壤土中保持一致。原因可能是当土壤颗粒处于较大的粒径(如0.85 mm)时,土壤颗粒自身大小、颗粒间间隙均较大,使*p*-CNB在土壤中的吸附小,容易快速且较多的迁移入溶液中与Fe⁰接触反应;同时挥发也较多,反应的实际浓度比理论值低,而铁粉用量一定,故反应速率快且还原率较高。

图3 土壤粒径对*p*-CNB还原率的影响Fig.3 Effect of soil particle sizes on reduction of *p*-CNB

当土壤粒径处于0.25~0.075 mm之间时,还原率随土壤粒径减小而增大。这是因为随着标准筛孔径的减小,颗粒较大的砂石也被滤除,经试验测得粒径较小的土壤中有有机质含量呈升高的趋势,由2.3节内容可知,*p*-CNB的还原率随土壤中有有机质含量增高而相应增加,故在0.25~0.075 mm之间的粒径减小变化有利于还原率升高。

2.5 污染物老化时间对还原率的影响

将模拟污染土壤分别放置 0 d、3 d、7 d、14 d 后萃取, 观察 2 种土壤中的 *p*-CNB 在不同老化时间下的质量浓度百分比值(老化后的质量浓度/空白初始质量浓度×100%)变化, 如图 4 所示; 同时在不同老化时间的污染土样加入 Fe⁰ 反应 1 h, 其它初始条件同 2.1 节, 考察老化时间对还原效果的影响, 见图 5。

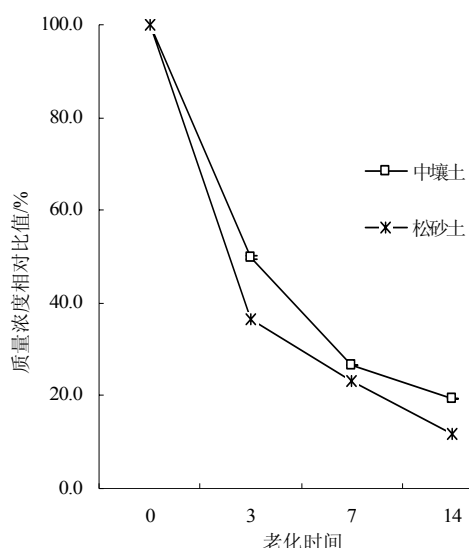


图 4 质量浓度相对比值随老化时间的变化

Fig.4 The concentration profile of *p*-CNB with aging time

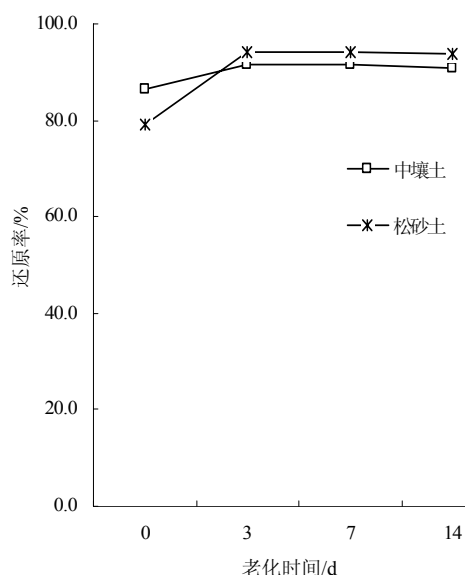


图 5 老化时间对 *p*-CNB 还原率的影响

Fig.5 Effect of *p*-CNB aging time on its reduction

从图 4 可见, 随着 *p*-CNB 在土壤中老化时间的延长, 其相对质量浓度百分比值在不同土壤中的变化均为先大幅降低后趋缓, 趋势一致。而从图 5 中 Fe⁰ 对处于不同老化时间的污染土样处理后的效果

可见, 老化时间的长短对 Fe⁰ 能否有效还原降解不同土壤中的污染物基本没有影响; 无论土样处于污染初期或已持续污染较长时间, Fe⁰ 均能有效将污染物还原为低毒化合物, 且对污染持续 3 d 后的土样的还原率均保持在 90% 以上。这充分说明使用 Fe⁰ 处理受 *p*-CNB 污染的各种类型的土壤是可行的。据 Jones 等^[13]对老化的定义可知, 有机污染物在土壤中迁移转化通常被划分为 2 个阶段, 即最初短时间内快速的损失及随后长时间的缓慢损失, 每个阶段都与化合物的挥发性和疏水性有重要的关系。除了下渗进入地下水, 生物降解, 蒸发进入大气, 束缚在土壤固相里以及迁移进入生物体过程, 化合物在土壤颗粒间的作用也同时发生。故随着时间的增加, *p*-CNB 会因挥发、与土壤颗粒结合紧密难于萃取等上述原因, 使其相对质量变化呈现污染初期大幅减低而后缓慢降低的趋势。老化时间延长, 有机污染物的生物有效性和可浸提性会降低。即更多百分比的化合物变得生物不可利用, 更加难以生物降解^[14-15]。试验数据亦表明 3 d 后不同老化时间所对应的还原率虽均在 90% 以上, 但还原率会随时间延长略有下降, 与前人研究一致, 可能与生物(如细菌)利用率降低有关。

3 结语

1) Fe⁰ 可有效还原降解不同类型土壤中的 *p*-CNB 为低毒化合物, 降低了生物毒性, 提高了可生化性。当 *p*-CNB 在不同土壤中的含量均约为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, Fe⁰ 用量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 反应体系中水分含量为 $0.75 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 于 $(25 \pm 1) \text{ } ^\circ\text{C}$ 反应 2 h 后, 松砂土和中壤土中的还原率均超过 93%; 还原反应在中壤土中进行得比松砂土中快。

2) 土壤的部分理化性质如是否灭菌、有机质含量和土壤粒径等对 Fe⁰ 还原降解 *p*-CNB 有较明显的影响。还原反应在不灭菌、有机质含量高且土壤粒径相对偏小的壤土中进行得最彻底。

3) 污染物在土壤中的老化残留时间对还原反应影响较小, Fe⁰ 适用于处理处在污染各阶段的土壤。

参考文献:

- [1] LIANG C. Market analysis and development projections for chloro-benzene product series[D]. China Chemical Reporter, 2004, 26: 20
- [2] AGRAWAL A, TRATNYEK P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environmental Science Technology, 1996, 30(1): 153-160.
- [3] SCHERER M M, JOHNSON K M, WESTALL J C, et al. Mass transport effect on the kinetics of nitrobenzene reduction by iron metal[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35(13): 2804-2811.
- [4] 仲建强, 张兰英, 孙立波, 等. 模拟地下水原位修复高浓度硝基苯污染的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 920-924.

- ZHONG Jianqiang, ZHANG Lanying, SUN Libo, et al. Institution remediation of simulated groundwater polluted by high concentration of nitrobenzene[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(3): 920-924.
- [5] 杜宝山, 孙立波. 铁碳法工艺处理硝基苯废水影响因素的研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(5): 80-84.
- DU Baoshan, SUN Libo. Treatment of nitrobenzene contaminated wastewater by iron-carbon method[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(5): 80-84.
- [6] 邱罡, 谢凝子, 陈少瑾, 等. Fe^0 对土壤中对氯硝基苯和对硝基甲苯的还原[J]. 生态环境, 2008, 17(4): 1509-1513.
- QIU Gang, XIE Ningzi, CHEN Shaojin, et al. Reduction of p-chloronitrobenzene and p-nitrotoluene by Fe in soils[J]. Ecology and Environment, 2008, 17(4): 1509-1513.
- [7] 吴双桃, 邱罡, 陈少瑾, 等. 零价铁对土壤中对氯硝基苯的还原作用[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(11): 45-48.
- WU Shuangtao, QIU Gang, CHEN Shaojin, et al. Reduction of p-chloro-nitrobenzene by zero-valent iron in soil[J]. Environmental Pollution & Control, 2008, 30(11): 45-48.
- [8] 陈宜菲, 陈少瑾. 利用零价铁还原土壤中对硝基苯类化合物的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 241-246.
- CHEN Yifei, CHEN Shaojin. Reduction of nitrobenzenes in soils by zero-valent iron[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(2): 241-246.
- [9] 李酉开. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 394-433.
- LI Youkai. Normal Analysis Methods of Soil and Agrichemistry[M]. Beijing: Science Press, 1983: 394-433.
- [10] 赵劲松, 张旭东, 袁星, 等. 土壤溶解性有机质的特性与环境意义[J]. 应用生态学报, 2003, 14(1): 126-130.
- ZHAO Jinsong, ZHANG Xudong, YUAN Xing, et al. Characteristics and environmental significance of soil dissolved organic matter[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2003, 14(1): 126-130.
- [11] 陈少瑾, 陈宜菲, 张二华, 等. 土壤中取代硝基苯化合物被零价铁还原的机理[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 288-293.
- CHEN Shaojin, CHEN Yifei, ZHANG Erhua, et al. Reduction mechanisms of substituted nitrobenzenes by zero-valent iron in soils[J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(3): 288-293.
- [12] 赵旭, 全燮, 赵慧敏, 等. 沉积物中有机质及金属水合氧化物对 γ -666、p, p'-DDT 缺氧生物降解性影响[J]. 环境科学, 2002, 23(3): 115-118.
- ZHAO Xu, QUAN Xie, ZHAO Huimin, et al. The effects of organic matter and hydrous metal oxides on the anaerobic degradation of γ -666, p, p'-DDT in Liaohe River sediments[J]. Environmental Science, 2002, 23(3): 115-118.
- [13] JONES K C, ALCOCK R E, JOHNSON D L, et al. Organic chemicals in contaminated land: Analysis, significance and research priorities[J]. Land Contamination and Reclamation, 1996, 3: 189-197.
- [14] THENG B K G, AISLABIE J, FRASER R. Bioavailability of phenanthrene intercalated into analkyl ammonium-montmorillonite clay[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2001, 33: 845-848.
- [15] 郭丽青, 巨天珍, 陶澍. 土壤中不同老化时间的 DDT 对小麦根系的生物有效性[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 335-338.
- GUO Liqing, JU Tianzhen, TAO Shu. Bioavailability of DDT in soil with various aging periods to wheat roots[J]. Soil and Environmental Sciences, 2002, 11(4): 335-338.

The contrast study on reduction of *p*-Chloronitrobenzene by Fe^0 in two different soils

QIU Gang, XIE Ningzi, CHEN Shaojin*, WU Shuangtao

Research Institute of Environmental Chemistry and Technology, Hanshan Normal University, Chaozhou, Guangdong 521041, China

Abstract: In this study, the effects of physical chemical properties of two different soils on the reduction reaction of *p*-chloronitrobenzene (*p*-CNB) by zero-valent iron (Fe^0) at ambient pressure and temperature was investigated using Fe^0 reduction technique for remediation of *p*-CNB contaminated loamy and sandy soils. Results indicated that Fe^0 was effective in reducing the *p*-CNB to its corresponding amine in these soils. When the concentration of *p*-CNB in soils was about $2.5 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ with soil moisture contents of $0.75 \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ and an Fe^0 application rate of $25 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, after 2 hours of reaction at 25°C , over 93% of *p*-CNB was reduced in both loamy and sandy soils, and the reduction was faster in the loamy soil. The efficiency of reduction was significantly influenced by such soil factors as sterilization, organic matter contents and mechanical composition, but unaffected by *p*-CNB aging time in the soils. Laboratory data also demonstrated that a higher soil organic matter contents, non-sterilization of the tested soils, and finer sizes of soil particles tended to promote a complete reduction of *p*-CNB significantly.

Key words: *p*-chloronitrobenzene (*p*-CNB); zero-valent iron (ZVI, Fe^0); reduction; physicochemical properties of soil