

影响废铁屑还原土壤中 4-硝基苯胺的因素研究

陈宜菲, 邱 昱, 陈少瑾* (韩山师范学院环境化学应用技术研究所, 广东潮州 521041)

摘要 [目的]推动铁屑在治理有机物污染土壤中的实际应用。[方法]利用机械厂废弃铁屑在常温常压下对土壤中的 4-硝基苯胺(*p*-NA)进行还原,并对影响还原反应的各种因素进行研究。[结果]废铁屑可将土壤中的 *p*-NA 还原成苯二胺,提高了其生物降解性。在土壤中 *p*-NA 的初始浓度为 1.3×10^{-5} mol/g、铁屑加入量 67 mg/g、加水量 0.33 ml/g、土壤初始 pH 值为 6.45 条件下,经过 4 h 反应后, *p*-NA 的还原率可达 100%。铁屑的前处理方式对 *p*-NA 还原率影响的大小顺序为:酸洗 > 水洗 > 碱洗;在一定范围内,增加铁屑用量和土壤含水量能有效提高 *p*-NA 的还原率;土壤酸度、有机质含量和反应温度对 *p*-NA 还原效率的影响较小。[结论]废铁屑可将土壤中的 *p*-NA 还原成苯二胺,提高了其生物可降解性,为铁屑治理有机物污染土壤提供了科学借鉴。

关键词 铁屑;4-硝基苯胺;还原;影响因素

中图分类号 S156.99 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)31-15335-03

Research the Factor Impacting the Reduction of 4-nitroaniline in Soil by Debris Scrap Iron

CHEN Yi-fei et al (Institute of Environmental Chemistry and Applied Technology, Hanshan Teachers College, Chaozhou, Guangdong 521041)

Abstract [Objective] The practical application of the scrap iron in the treatment of organic pollution of soil was promoted. [Method] Under normal temperature and pressure, the scrap iron from the mechanical plant was used to do the reduction of 4-nitroaniline (*p*-NA) in soil and the various factors impacting the reduction reaction was studied. [Results] The *p*-NA in soil could be reduced into phenylene diamine with scrap iron and its biodegradability was improved. The reduction rates of *p*-NA was up to 100% while the reaction was conducted for 4 hours under the condition of the initial concentration of *p*-NA, 1.3×10^{-5} mol/g; the amount of scrap iron added, 67 mg/g; the amount of water-adding, 0.33 ml/g and the initial pH value in soil, 6.45. The order of the pre-treatment of scrap iron affecting the reduction of *p*-NA was: acid washing > water washing > alkali washing. Within a certain range, the amount-increasing of scrap iron and moisture in soil could improve the reduction rate of *p*-NA; and the soil acidity, organic matter content and reaction temperature was with less efficiency on the reduction rate of *p*-NA. [Conclusion] The *p*-NA in soil could be reduced onto phenylene diamine with scrap iron and its biodegradability was improved. The scientific reference for the treatment of iron contaminated soil of organic matter was provided. The scientific reference for the treatment of iron contaminated soil of organic matter was provided.

Key words Scrap iron; 4-nitroaniline; Reduction; Influencing factor

4-硝基苯胺又称对硝基苯胺(*p*-NA),是一种重要的化工原料,国内生产厂家众多,年生产量约 1.5×10^4 t^[1]。*p*-NA 属高毒化合物,毒性比苯胺大,被国家环境保护总局规定为优先控制污染物。据 Shelly 等的研究^[2],硝基取代苯环上的氢原子后,使苯环上电子的密度降低,导致氧化酶的亲电子攻击受阻,造成生物降解性差,因此对 *p*-NA 的治理研究很有意义。在硝基苯胺类废水处理中多采用化学氧化法进行^[3-4],但费用较高,而对土壤中 *p*-NA 的治理至今尚未见报道。利用零价铁还原技术对硝基化合物进行处理是近年发展起来的一种新技术^[5-6]。笔者在课题组已有研究^[7-9]的基础上改用废铁屑对土壤中 *p*-NA 还原降解的各种影响因素进行研究,以期推动铁屑在治理有机物污染土壤中的实际应用。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂与仪器。主要试剂:铁屑(取自机械厂废料);4-硝基苯胺(AR)、无水乙醇(AR)、甲醇(AR)、盐酸(AR)、硫酸(AR)、氢氧化钠(AR)和过氧化氢(AR)均购自上海国药集团化学试剂有限公司。主要仪器:气相色谱-质谱联用仪(6890N GC-5973N MSD,美国 Agilent 科技公司);全自动 X 射线衍射仪(D/max-III A,日本理学公司);恒温生化培养箱(SPX-250B-Z 型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂);真空干燥箱(DZF-6020 型,上海精宏实验设备有限公司)。

1.1.2 土壤样品。土壤采自潮州市周边水田,质地为黏土,

pH 值为 6.45,有机质含量为 13.4 g/kg。土壤在阴凉处自然风干,研磨过 60 目筛后于 4 °C 冰箱中储藏备用。经 GC-MS 检测,土壤中没有 4-硝基苯胺及其被还原后所生成产物的存在,为未污染土壤。

1.2 方法

1.2.1 试验设计。①在土壤初始 pH 值为 6.45、反应温度为 25 °C、*p*-NA 含量约为 1.3×10^{-5} mol/g 和加水量为 0.33 ml/g 的反应条件下,通过分别加入 67 mg/g 酸洗、碱洗和水洗的铁屑,分析不同的铁屑预处理方式对 *p*-NA 还原效果的影响。②除改变铁屑的用量外,其余反应条件同“①”,考察 *p*-NA 还原率随着铁屑用量增加的变化情况。③除将土壤中的有机质去除并固定反应时间为 2 h 外,其余反应条件同“①”,考察土壤有机质含量对 *p*-NA 还原效果的影响。④除利用一定浓度的硫酸和氢氧化钠溶液代替蒸馏水对土壤的初始 pH 值进行调节并固定反应时间为 2 h 外,其余反应条件同“①”,观察 *p*-NA 在不同酸度土壤中的还原情况。⑤除改变加入土壤样品中的水量外,其余反应条件同“①”,考察土壤含水量对 *p*-NA 还原效果的影响。⑥除控制不同的反应温度外,其余反应条件同“①”,观察在不同反应温度下铁屑对 *p*-NA 还原效果的影响。

1.2.2 铁屑的处理。用浓度 0.1 mol/L 盐酸、氢氧化钠和蒸馏水分别对一定量的铁屑进行酸洗、碱洗和水洗,酸洗和碱洗后的铁屑用蒸馏水洗至中性。清洗后的铁屑分别用甲醇冲洗 2 遍后置于真空干燥箱(120 °C)中烘干后密封保存。铁屑经全自动 X 射线衍射仪(XRD)分析主要成分为 Fe,仅有少量杂质。

1.2.3 土壤有机质的去除。称取一定量的土壤于烧杯中,

基金项目 广东省自然科学基金项目(04106270)。

作者简介 陈宜菲(1980-),女,广东潮州人,助理研究员,从事环境污染物的降解研究。* 通讯作者, E-mail: sschen@hstc.edu.cn。

收稿日期 2009-07-06

置于 110 °C 的真空干燥箱中加热 5 ~ 6 h, 冷却后, 加入过氧化氢检验, 若无气泡产生, 则表明有机质已经被去除^[10]。

1.2.4 还原反应试验。称取 1.00 g 土壤样品于试管中, 加入 200 μ l 浓度 0.1 mol/L 的 *p*-NA 标准溶液, 再迅速加入 0.50 g 土壤覆盖, 于避光处自然挥发去除甲醇溶剂, 制得 *p*-NA 浓度约为 1.3×10^{-5} mol/g 的模拟污染土样。在制得的 1.5 g 污染土样中加入处理后的铁屑 100 mg 和 0.5 ml 蒸馏水, 用 Parafilm 封口膜封口后在 25 °C 恒温生化培养箱中反应, 定时取样。每处理均有 3 个重复, 结果所示图中误差条为 3 个重复的相对标准偏差。

1.2.5 分析方法。在反应后的样品中加入 5 ml 无水乙醇, 振荡萃取 5 min 后于 2 000 r/min 条件下离心 10 min, 取上层清液用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定土壤中残留 *p*-NA 的浓度。

GC-MS 分析条件: HP-5MS 柱, 进样口温度为 260 °C; 色谱柱初始温度 90 °C, 停留 3 min; 以 10 °C/min 的速率升至 190 °C, 不停留; 以 25 °C/min 的速率升到 280 °C, 停留 24 s; GC-MS 接口温度 280 °C; MSD 离子源 230 °C, 四极杆 150 °C; 载气类型及流量: He, 1 ml/min; MSD 离子碎片扫描质量范围: 16 ~ 300 amu。

1.2.6 数据处理。*p*-NA 的还原率 η 按式(1)计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为空白样品浓度; C_t 为反应后样品浓度。

2 结果与分析

2.1 铁屑预处理的影响 前期试验结果表明, 试验中所采用的萃取方法对土壤中 *p*-NA 的回收率为 91%, *p*-NA 还原后的产物经 GC-MS 检测确定为苯二胺。由图 1 可知, 在 4 h 的反应过程中, 酸洗铁屑对 *p*-NA 的还原效果始终是最好的, 水洗铁屑次之, 碱洗铁屑还原效果最差。说明铁屑预处理的方法对 *p*-NA 的还原效果影响较大, 因此后面的试验均采用还原效果最好的酸洗铁屑进行。

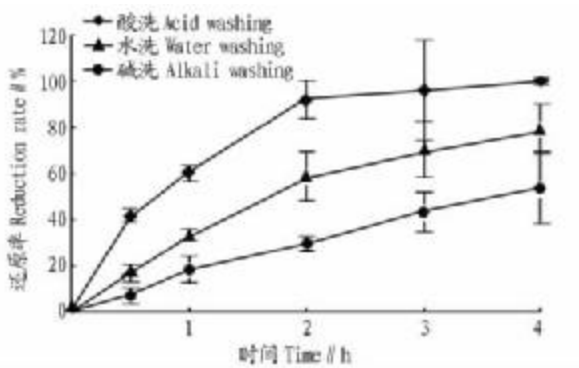


图 1 铁屑预处理对 *p*-NA 还原效率的影响

Fig. 1 Effects of pretreatment of iron chips on the reduction efficiency of *p*-NA

2.2 铁屑用量的影响 由图 2 可知, 在固定其他反应条件下, *p*-NA 还原率随铁屑用量的增加而增大; 铁屑用量为 60 mg 时, *p*-NA 的还原率达 92%, 再增加铁屑用量意义不大; 在 60 mg 以下, 增加铁屑用量可有效提高土壤中 *p*-NA 的还原率。

2.3 土壤有机质的影响 由表 1 可知, 在去除有机质的土

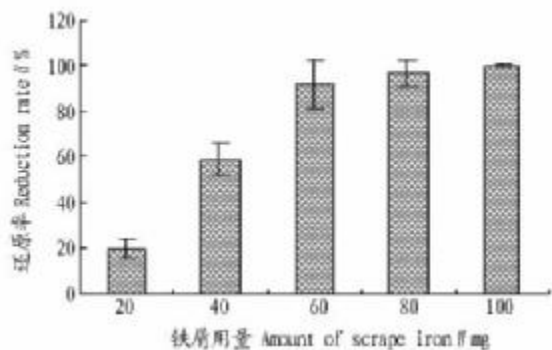


图 2 铁屑用量对 *p*-NA 还原效率的影响

Fig. 2 Effects of iron chips amount on the reduction efficiency of *p*-NA

壤中 *p*-NA 的还原率比在原土壤中下降了 8%, 由此可见, 去除土壤中的有机质不利于 *p*-NA 还原反应的进行。

表 1 土壤有机质对 *p*-NA 还原效果的影响

有机质含量 // g/kg Organic matter content	空白样浓度 // mmol/L Concentration of blank samples	处理后浓度 // mmol/L Concentration after treatment	还原率 // % Reduction rate	标准偏差 Standard deviation
13.4	1.97	0.16	92	0.08
0	2.01	0.35	84	0.03

2.4 土壤初始 pH 值的影响 由图 3 可知, 在 3 种 pH 值土壤中 *p*-NA 的还原率均在 70% 以上; *p*-NA 的还原率随着土壤 pH 值的降低而升高; 当 pH 值约为 5.50 时, *p*-NA 的还原率高达 100%。

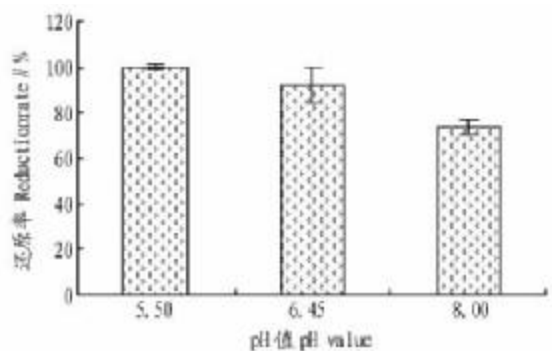


图 3 初始 pH 值对 *p*-NA 还原效率的影响

Fig. 3 Effects of initial pH on the reduction efficiency of *p*-NA

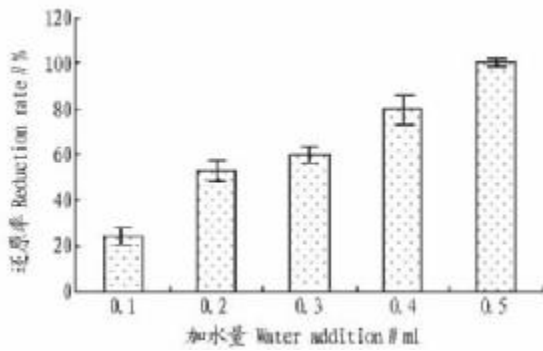
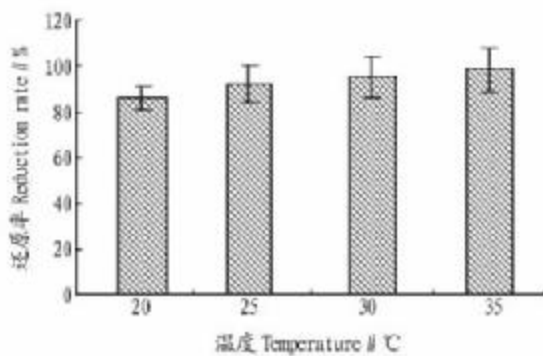
2.5 土壤含水量的影响 由图 4 可知, 随着土壤含水量的增加, *p*-NA 还原率明显上升。这说明水在铁屑还原 *p*-NA 的过程中起着较为重要的作用。

2.6 反应温度的影响 由图 5 可知, 当反应温度在 20 ~ 35 °C 范围内变化, *p*-NA 的还原率均在 85% 以上, 虽然随着反应温度的降低, *p*-NA 的还原率也逐渐减小, 但幅度非常有限。这说明反应温度的变化对 *p*-NA 的还原反应影响较小。

3 结论与讨论

3.1 讨论

(1) 铁屑预处理及用量对 *p*-NA 还原效果的影响。Hofstetter 等的研究证明, 零价铁还原硝基苯是在铁表面进行的接触反应, 因此未经处理的铁屑表面由于元素铁和氧形成了致密的氧化膜, 阻碍了电子的传递, 进而阻止了还原反应的

图4 加水量对 *p*-NA 还原效率的影响Fig. 4 Effects of water addition on the reduction efficiency of *p*-NA图5 反应温度对 *p*-NA 还原效率的影响Fig. 5 Effects of reaction temperatures on the reduction efficiency of *p*-NA

进行^[11]。经过酸洗的铁屑,溶解了表面的氧化物膜,露出新鲜的基体铁,便于与 *p*-NA 进行电子传递而发生还原反应。此外,酸洗还可使铁屑的表面形成凸起和凹陷等表面缺陷^[12],增加了反应活性点,因此还原效果最好。水洗虽然不能将铁屑表面的氧化物去除,但仍能有效地去除铁屑中的灰尘等杂质;而试验中所用的铁屑表面没有明显油污,所以碱洗除油的铁屑预处理方式对 *p*-NA 的还原效果较差。当其他条件固定不变时,铁屑用量的增加为 *p*-NA 还原反应的进行提供更多表面活性点位,所以还原率明显提高。但当铁屑用量超过 30 mg/g 时,再增加铁屑用量意义不大,因此,铁屑存在一个最适合添加量的问题。为了避免还原后土壤的结块现象,在实际应用中应适当控制铁屑的用量。

(2) 土壤理化性质对 *p*-NA 还原效果的影响。土壤中的有机质主要为腐殖酸、富里酸和胡敏酸,在土壤-水反应系统中,上述有机酸不仅对 *p*-NA 有增溶作用,还可通过电离提供 H^+ ^[7],从而促进还原反应的进行。另外,已有研究表明,在好氧条件下,反应后的产物苯二胺可通过微生物降解直至完全矿化^[13]。而土壤中微生物的数量与有机质含量有关,有机质越多,微生物的数量越大^[14]。因此 *p*-NA 在去除有机质土壤中的还原效果比原土壤差。

根据目前普遍接受的零价铁还原硝基苯类化合物的反应机理^[8], H^+ 作为反应物参与了还原反应,同时还能使铁表面不易形成钝化层。因此在偏酸性的土壤中 *p*-NA 的还原较好。随着 pH 值的升高,铁被腐蚀后生成的铁离子转化为氢氧化铁沉淀,覆盖在铁屑表面,阻碍了 *p*-NA 与铁屑表面活性位点的接触,导致还原率降低。但是铁屑作为合金,含有其

他杂质元素,如 Fe_3C 等以极小的颗粒分散在铁屑中,与金属铁基体组成了腐蚀微电池,并作为腐蚀电池的阴极,加速了金属铁的阳极氧化腐蚀而释放出更多的电子^[15],从而促进了 *p*-NA 的还原降解。因此,在试验中的 3 种不同土壤初始 pH 值条件下,铁屑对 *p*-NA 的还原率都较高,均在 70% 以上。此外,在 20 ~ 35 °C 范围内,温度变化对 *p*-NA 还原率影响也较小,因此,铁屑对被 *p*-NA 污染土壤的预处理能在较宽的土壤 pH 值和温度范围内进行,具有较好的实际应用价值。

土壤中的水分不仅对土壤的理化性质有影响,而且还是制约土壤中各种化合物溶解和转移以及微生物活动的重要因素。当土壤含水量未达到饱和之前,增加水分含量能减弱土壤对 *p*-NA 的吸附,增大 *p*-NA 在土壤溶液中的溶解^[10],从而提高与铁屑接触反应的几率。在中性或弱碱性土壤中水更是 H^+ 的提供者,直接参与反应的进行。此外增大土壤含水量还能有效降低土壤的氧化还原电位(Eh),促进 *p*-NA 还原反应的进行。

3.2 结论

(1) 废铁屑可将土壤中的 *p*-NA 还原成苯二胺,提高了其生物降解性,为 *p*-NA 的深度处理提供了一条新的途径。

(2) 在 25 °C 下,土壤中 *p*-NA 初始含量约为 1.3×10^{-5} mol/g,铁屑加入量为 67 mg/g,加水量为 0.33 ml/g,土壤初始 pH 值为 6.45 条件下,经过 4 h 反应,*p*-NA 的还原率可高达 100%。

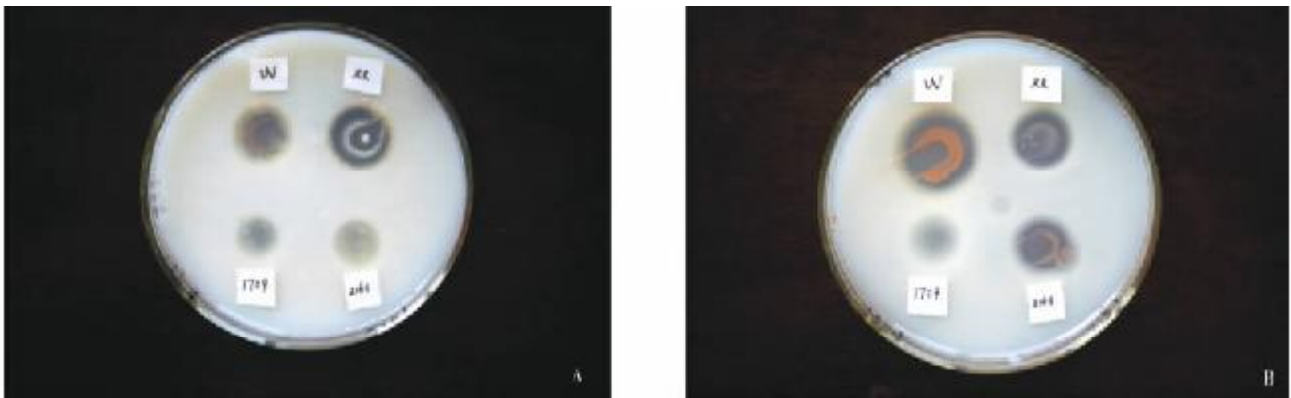
(3) 铁屑的前处理方式对土壤中 *p*-NA 的还原效果影响较大,依次为:酸洗 > 水洗 > 碱洗。

(4) 铁屑还原降解 *p*-NA 的处理效果在一定范围内随反应时间和铁屑加入量的增加而明显增加;土壤初始 pH 值、有机质含量以及反应温度的变化对 *p*-NA 还原效果的影响不大。

参考文献

- [1] 谢雨生. 对硝基苯胺生产过程中的污染防治对策[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(2): 24-25.
- [2] SHELLEY M D, AUTENDETH R L, WILD J R, et al. Thermodynamics analysis of trinitrotoluene biodegradation and mineralization pathways[J]. Biotechnol Bioeng, 1996, 50: 198-205.
- [3] 刘俊峰. 絮凝-氧化-吸附法聚合处理邻硝基苯胺生产废水[J]. 水处理技术, 2000, 26(3): 175-177.
- [4] SATYEN G, SANJAY P K, SUDHIR B S, et al. Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 110(1/3): 129-137.
- [5] AGRAWAL A, TRATNYEK P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environment Science and Technology, 1996, 30(1): 153-160.
- [6] HUNG H M, LING F H, HOFFMANN M R. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound[J]. Environment Science and Technology, 2000, 34(9): 1758-1763.
- [7] 吴双桃, 陈少瑾, 胡劲召, 等. 零价铁对土壤中硝基苯类化合物的还原作用[J]. 中国环境科学, 2005, 25(2): 188-191.
- [8] 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.
- [9] 陈宜菲, 陈少瑾. 利用零价铁还原土壤中硝基苯类化合物的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 241-246.
- [10] 杜丽亚, 章钢亚, 靳伟. 土壤含水量和胡敏酸对有机氯农药降解的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(2): 332-336.
- [11] HOFSTETTER T B, HELJMAN C G, HADBRLEIN S B, et al. Complereduction of TNT and other (poly)nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions[J]. Environment Science Technology, 1999, 33: 1479-1487.

(下转第 15390 页)

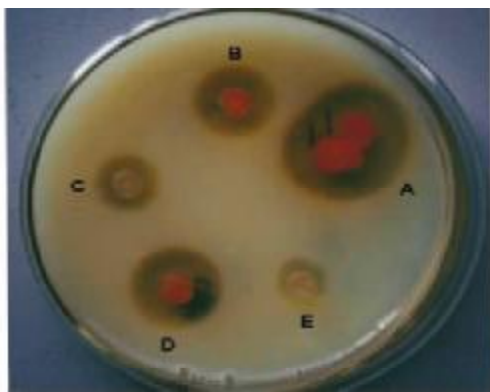


注:A 中的双突变体出现了明显的不明菌体污染,M2161 和 M1709 抑菌圈不透明;B 野生型呈现红色,属于没有污染的情况。

Note:A. There was some obvious unknown bacteria in the bacteriostatic ring of the double mutant. The bacteriostatic rings of M2161 and M1709 were not transparent;B. There was no bacteria conditions in the bacteriostatic ring of the wild type.

图1 抑菌圈内出现不明菌体污染的情况

Fig.1 Unknown bacteria conditions in bacteriostatic ring



注:A. M2161; B. Wild type; C. double mutant (DR2161 and DR1709); D. M2523; E. M1709.

Note: A. M2161; B. Wild type; C. Double mutant (DR2161 and DR1709); D. M2523; E. M1709.

图2 抑菌圈内出现耐辐射球菌菌体

Fig.2 *Deinococcus radiodurans* in the bacteriostatic ring

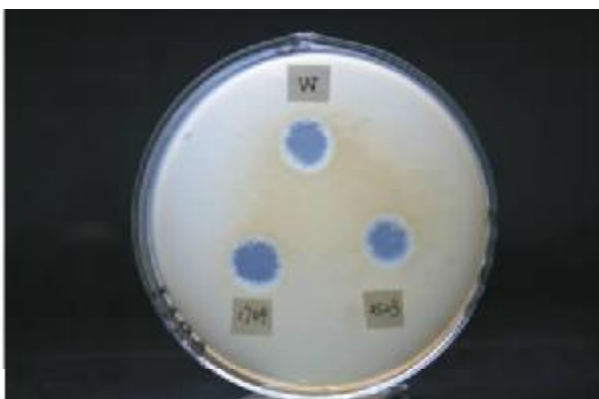


图3 对各种因素进行控制后得出的抑菌圈试验结果

Fig.3 The final test results after controlling all possible factors

在以上分析的基础上,笔者对耐辐射球菌培养液上清液重新进行了高速离心。在进行抑菌圈试验以前,笔者对这些上清液在 TGY 培养基上进行了培养,在确认没有耐辐射球菌菌体的基础上进行了抑菌圈试验,得到了较好的试验结果(图3)。

3 结论与讨论

综上所述,在做耐辐射球菌抑菌圈试验的过程中,首先需要注意的是严格灭菌。因为离心管和钢圈需要在操作的过程中移出超净工作台,每次重新拿到超净工作台上的离心管和钢圈都要进行严格的灭菌处理。因为抑菌圈试验研究的是培养液上清液中的蛋白质,因此,对于上清液要进行高速离心,以防止在上清液中混有菌体,而造成结果不准确。最好在抑菌圈试验以前,先对上清液中是否含有菌体做一个前期试验,以免造成后面不必要的麻烦。

参考文献

- [1] 顾菊根,刘莉. 抗生素微生物检定中抑菌圈测量法的改进[J]. 现代应用药学,1997,14(3):32-33.
- [2] BATTISTA J R, RAINEY F A, FAMILY L. *Deinococcaceae* [M] // BOONE D R, CASTENHOLZ R W, GARRITY G M. *Bergey's manual of systematic bacteriology*. New York: Springer, 2001: 395-414.
- [3] MAKAROVA K S, ARAVIND L, WOLF Y I, et al. Genome of the extremely radiation-resistant bacterium *Deinococcus radiodurans* viewed from the perspective of comparative genomics [J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2001, 65(1): 44-79.
- [4] DEBABROTA GHOSAL, MARINA V OMELCHEENKO, ELENA K GAIDAMAKOVA, et al. How radiation kills cells: Survival of *Deinococcus radiodurans* and *Shewanella oneidensis* under oxidative stress [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2005, 29: 361-375.
- [5] CHANG S H, SHU H Y, LI Z W, et al. Disruption analysis of DR1709 or DR2523 in the extremely radioresistant bacterium *Deinococcus radiodurans* [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2009, 49(4): 438-444.

(上接第 15337 页)

- [12] SLATER G F, LOLLAR B S, KING R A, et al. Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment [J]. *Chemosphere*, 2002, 49: 587-596.
- [13] BEIL L S, DEVLIN J F, GILLHAM R W, et al. A sequential zero-valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene [J].

- [14] 赵旭,全雯,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.
- [15] 涂传青. 金属铁与电解法还原难降解有机物反应机理和影响因素的研究 [D]. 上海: 同济大学, 2006: 110.