Vol 24 No 1 Jan , 2009

文章编号:1001-8166(2009)01-0025-08

Fe()/铁氧化物表面结合铁系统还原 有机污染物的研究进展

李 俊,谢 丽^{*},盛 杰,栾富波,周 琪

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘 要:在土壤和沉积物的自然厌氧环境中,铁氧化物可被铁还原菌等微生物异化还原产生 Fe(),形成的 Fe())铁氧化物表面结合铁系统具有还原活性,可使有机污染物还原转化。综 述了含卤和含硝基有机污染物的非生物还原转化过程和表面结合铁系统与有机污染物之间的界面 反应机理,进而揭示了污染物在环境中的赋存状态和迁移转化规律;重点分析了影响该还原过程的 因素,如铁氧化物类型、pH值、Fe())与铁氧化物接触时间,以及过渡金属、腐殖酸等竞争因子对 反应过程的影响。强化自然界中天然的 Fe())铁氧化物表面结合铁系统在有机污染治理中的作 用,在受污染环境修复领域具有广阔的应用前景。

关 键 词:表面结合铁; Fe();铁氧化物;非生物还原;有机污染物 **中图分类号**: X171; X52 **文献标志码**: A

铁氧化物是土壤、沉积物和水相颗粒物中最丰 富、也是最重要的矿物组成之一。在厌氧自然环境 中,铁氧化物作为终端电子受体可被铁还原菌等微 生物异化还原,生成 Fe()^[1,2]。同时,铁氧化物 表面存在吸附、台阶、空位和扭折位点^[3],能够吸附 络合 Fe()并与其发生复杂的交互反应。1995 年, Klausen等^[4]研究发现 Fe()和铁氧化物共存 的水溶液体系可以还原硝基苯类化合物,并把 Fe() / 铁氧化物这一体系称为表面结合铁还原系 统。更多的研究表明, Fe())可以与磁铁矿、针铁 矿、纤铁矿、赤铁矿等铁氧化物^[2,5]以及绿锈^[6]、黄 铁矿^[7]、蒙脱石、粘土、硅酸盐水泥和钢渣等多种含 铁矿物结合还原转化卤代烃^[8,9]、杀虫剂^[10]、消毒副 产物^[11]、硝基芳香化合物^[4,12]等多种有机污染物。 这类带有表面电荷并含有变价元素的铁氧化物是自 然界中典型存在的天然活性物质,具有良好的表面 吸附与氧化还原等活性,不仅对有机物的转化降解

具有催化作用,而且可使一些有毒有害有机物发生 还原转化。

许多含氯、含硝基的有机污染物,通常具有强烈的生物毒性,难以直接被微生物利用和转化,并且它们大多具有持久性,能够长距离迁移并通过食物链富集,最终危害人体健康。利用自然界中广泛存在的天然矿物等非生物还原系统为有机污染物的非生物转化提供了新的途径,非生物转化此类有机污染物正成为目前研究的热点。因此,研究 Fe()/铁氧化物表面结合铁系统与有机污染物之间的界面反应,进而揭示污染物在环境地球中的赋存状态和迁移转化规律,对有机污染物的还原降解和污染环境修复具有重要的指导意义。

1 表面结合铁系统的还原机理

与单独 Fe()的还原能力相比, Fe(), 铁氧 化物表面结合铁系统具有很强的还原能力,能还原

^{*} 收稿日期: 2008-09-20;修回日期: 2008-11-30.

^{*} 基金项目:国家自然科学基金项目 "湿地沉积物中亚铁 --铁氧化物 腐殖质对芳香烃类有机物非生物还原转化机理及应用研究"(编号: 50608056);同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目 (编号: PCRRF06005)资助. 作者简介:李俊 (1985-),女,浙江嘉兴人,硕士研究生,主要从事水污染控制工程研究. E-mail: junne1014@126.com

^{*}通讯作者:谢丽 (1976-),女,湖南常德人,副教授,主要从事污水处理理论与技术方面的研究. Email: sally. xieli@mail tongji edu cn

多种有机污染物。铁氧化物表面是一个复杂的"多 价态铁系",通常含有不同形态的 Fe()和 Fe(),可在特定条件下溶出,使得铁氧化物自身 具备潜在的氧化还原能力。同时,铁氧化物不断吸 附络合溶液中的 Fe().形成 Fe() 供氧化物表 面结合铁系统,成为铁氧化物表面具有还原活性的 最终动力。Jeon等^[13]根据回收能力差异将表面非 溶解态的 Fe()分为吸附态 Fe()和结合态 Fe()两类。考虑到一部分矿物具有离子交换的 能力, Hofstetter等^[14]又在分类中补充了离子交换态 Fe()。然而,利用含有离子交换态 Fe()的非 铁氧化物锂蒙脱石代替铁氧化物进行试验^[10,14],发 现体系还原作用消失,直接证实了离子交换态 Fe())不具有还原活性。围绕吸附态 Fe())和结 合态 Fe(),国内外学者对表面结合铁系统的还原 机理展开了深入研究、并先后提出了多种假设、代表 性的有吸附理论和界面电子转移(Interfacial Electron Transfer, ET)反应模型等。

吸附理论认为铁氧化物表面提供了吸附 Fe()的位点和反应的场所,吸附态 Fe()在还 原过程中起关键作用,它与铁氧化物表面的羟基形 成内层配位体, Fe()中心的电子密度增大,系统 的还原能力增强^[9]。这一理论可以成功地解释一 些表观现象,如有机物的还原速率随 Fe()吸附量 增大而加快:游离态 Fe()的损耗量远大于理论上 Fe()还原有机物的化学计量学的计算量。但是, 有机物的还原速率与其电势电位无关等现象却无法 用吸附理论解释^[4]。Schultz等^[15]用非铁氧化物蒙 脱石代替铁氧化物进行试验,发现 Fe()能大量吸 附在蒙脱石上,但是该系统的还原能力非常弱,相比 Fe() 供氧化物系统低近 1 000倍,这一现象说明 铁氧化物有可能直接参与了反应。更多的研究也证 实表面结合铁系统的还原能力并非吸附态 Fe() 单独作用的结果,这也使得吸附理论具有很大的局 限性和争议性。

铁氧化物表面结合态 Fe()可能是表面结合 铁系统具有还原能力的最主要原因。在此基础上, Jeon等^[13]提出了基于 Fe()和 Fe()间的 ET 反应模型。反应过程如式 (1~4)所示:

$$\equiv \mathrm{Fe}^{\mathrm{II}}\mathrm{OH} + \mathrm{Fe}^{\mathrm{II}}\mathrm{OH}^{+} \xleftarrow{\mathrm{W}\mathrm{B}}{=} \mathrm{Fe}^{\mathrm{II}}\mathrm{OFe}^{\mathrm{II}}\mathrm{OH} + \mathrm{H}^{+} \quad (1)$$

$$\equiv \operatorname{Fe}^{\mathrm{II}} \operatorname{OFe}^{\mathrm{II}} \operatorname{OH} \xleftarrow{\operatorname{IET}} \equiv \operatorname{Fe}^{\mathrm{II}} \operatorname{OFe}^{\mathrm{III}} \operatorname{OH}$$
(2)

$$\equiv \operatorname{Fe}^{\mathrm{II}} \operatorname{OFe}^{\mathrm{III}} \operatorname{OH} \xleftarrow{\partial \mathrm{L} \partial \mathrm{E}} \equiv \operatorname{Fe}^{\mathrm{III}} \operatorname{OFe}^{\mathrm{IIII}} (\operatorname{AFO})$$
(3)

× × ×

 \equiv Fe^{II} OFe^{III} (AFO) + \equiv Fe^{III} OH⁺ \iff Fe₂O₄

该模型认为铁氧化物表面活性位点 Fe (OH) 与游离态 Fe (OH)⁺结合生成混合价态中间产物 Fe OFe OH,并进一步生成 Fe OFe 无定形氧化 铁 (Amorphous Ferric Oxide, AFO), AFO 不稳定, 最 终在中性条件下形成 Fe₃O4。混合价态中间物 Fe OFe OH形成时,电子转移仍停留在固相表面, 易与有机物接触,活性最强,是还原有机物的活性还 原剂。它的形成与铁氧化物表面对 Fe()的吸附 直接相关,从而很好地解释了吸附态 Fe()和铁氧 化物表面活性位点在还原过程中的重要作用。但随 着 Fe OFe OH逐步转化为 AFO 和稳定的铁氧化 物,电子不断向内层迁移,系统的反应活性下降。当 前,利用表面分析技术已能够检测到铁氧化物表面 新生成的 AFO和 Fe₃O₄^[13].这为 ET反应模型提供 了实验证据。另外,含结合态 Fe()的混合价态矿 物绿锈等与有机物反应时,反应速率会比赤铁矿高 出 1~2个数量级,这些研究结果进一步奠定了该模 型的理论基础。然而, ET反应模型目前还没有建 立确切的理论体系,要得到一致的认可和接受还有 待于进一步的实验研究。

2 表面结合铁系统对有机污染物的非 生物还原转化途径

2.1 含硝基有机污染物的非生物还原转化

表面结合铁系统可使硝基芳香化合物 (NACs) 脱除硝基生成相应的苯胺类物质^[4,10,16]。该反应是 一个含有 6个电子转移的反应,反应过程中产生了 两种分别含有亚硝基和羟氨基的中间物质,最终生 成苯胺类物质,但是无法使苯环开环。我们在研究 硝基苯在 Fe()/钢渣体系中的还原转化途径时也 发现,硝基苯可以经双电子转移迅速被还原为亚硝 基苯,而亚硝基苯得电子速率较慢,由亚硝基苯进一 步还原羟基苯胺的反应成为了整个还原过程的限速 步骤,羟基苯胺不稳定,迅速还原为苯胺。反应过程 如图 1所示。

Khup in sk i等^[10]认为,表面结合铁系统与 NACs 反应过程中可能产生前驱结构 (图 2)。铁氧化物吸 附 NACs后,NACs作为路易斯碱在铁氧化物点阵空 位被距离最近的 Fe()还原,形成吸附态联合体或 纳米级混合价矿物参与反应。

由于苯环上硝基数目和取代基的影响,不同的 硝基芳香化合物在表面结合铁反应中的还原转化速 率相差较大。苯环上的不同取代基可能通过原子空

(4)



图 1 硝基苯在 Fe(Ⅱ)/钢渣表面结合铁系统中的还原途径

Fig. 1 Reduction pathway of nitrobenzen by Fe(II)/steel converter slag system



图 2 表面结合铁系统与 NACs 反应过程中可能产生的前驱结构^[10] Fig. 2 Possible precursor for reduction of NACs by surface-bound Fe(II) system^[10]

间排列、共振和场效应影响 NACs的还原转化^[17]。 例如,当苯环上含有一个甲基(-CH₃)、氯基(-Cl)或 乙酰基(-COCH₃)时,反应速率顺序为:4-CH₃-NB < 2-CH₃-NB <NB <3-CH₃-NB <4-Cl-NB <3-COCH₃-NB <2-COCH₃-NB <3-Cl-NB <2-Cl-NB <4-COCH₃-NB^[4]。对 Fe()/针铁矿系统还原多硝基芳香化 合物(PNACs)的研究表明, PNACs含硝基数目越 多,还原速率越快^[16]。

2.2 含氯有机污染物的非生物还原转化

多卤代甲烷^[8,18]、六氯乙烷^[5]、四氯乙烯^[19]、三 氯乙烯^[20]等大多数短链氯代烷烃、烯烃能在表面结 合铁系统作用下还原脱氯。还原过程主要包括加氢 脱氯作用、脱双卤作用和二聚脱氯作用,是一类需要 外部电子转移的反应^[21]。

Pecher等^[8]研究 Fe() / 铁氧化物系统还原多 卤代甲烷 (PHM s)发现,不同 PHM s还原速率不同, 顺序为 CHB rCl₂ < CHB t₂ Cl < CHB t₃ < CCl₄ < CFB t₃ <CB rCl₃ < CB t₅ Cl₂,反应过程中单电子和双电子转 移同时发生 (图 3)。单电子转移过程的产物为三卤 代甲烷,而双电子转移过程中形成二卤代卡宾中间 物,最终产物为 CO和甲酸盐。这两种电子转移过 程在反应中的比值受到表面结合的 Fe()浓度、溶 液 pH、铁氧化物类型等因素影响,从而决定产物的 分配。Danielsen等^[22]也发现 CCL在含 Fe()的磁 铁矿悬浮液中的还原脱氯符合单电子和双电子转移 过程, CCL 还原脱氯的最终产物主要为 CO 和 CHCL。此外,二氯卡宾通过一系列 消去和质子 化过程产生甲烷,·CCL 相结合形成六氯乙烷,六 氯乙烷进一步 消去生成四氯乙烯等,但这些副产 物生成量很少,仅占总产物的 2%。

3 表面结合铁系统还原有机污染物的 影响因子

3.1 铁氧化物类型

铁氧化物的可利用表面积、结构、组分等都可能 影响其在表面还原过程中的作用。铁氧化物的可利 用表面积不同可以导致铁氧化物吸附 Fe())所产 生的表面活性位点 FeOH团密度不同。表面位点 的数量和活性能够显著影响表面结合铁系统还原有 机物的反应速率和产物分配^[4,22]。有机物在不同的 表面位点上还原转化,可能形成不同的产物。研究 CCL脱氯途径发现, Fe OFe ⁺是生成 CO的主要 表面位点,而 Fe OFe OH⁰则是生成氯仿的主要 固相位点^[22]。铁氧化物的结构也会影响其还原活 性。研究发现磁铁矿是含有 Fe()、Fe()的八 面体层^[23],重叠的 3 电子在邻近的八面体铁原子

27



图 3 PHM s还原脱氯过程中的单电子和双电子转移过程^[8] Fig. 3 Proposed one-and two-electron-transfer processes for reductive dechlorination of PHM s by surface-bound Fe() system^[8]

间"跃迁 速率很快,赋予了磁铁矿接近金属的行为 特性^[24,25]。另一些矿物,如针铁矿,则完全是由 Fe()组成的四面体层。Fe()被吸附到八面体 位点可视为类金属特性,相比在四面体层上产生的 位点更具活性。此外,铁氧化物的组分也会影响其 还原活性。如硫铁矿中含有的 S^2 、HS⁻可以促进 Fe()与 Fe()之间的电子传递,显著增强表面 结合铁系统的还原能力^[26];而菱铁矿中的 $CO_3^{2^-}$ 却 抑制 Fe()活性,使其钝化,阻碍电子传递,从而降 低表面结合铁反应的速率。表 1综合了不同铁氧化 物与 Fe()形成表面结合铁系统的还原性质^[5,8]。可以看出,Fe()) 供氧化物体系对含硝基有机污染物的脱硝基速率明显大于对含氯有机污染物的脱 氯速率,不同的铁氧化物组成的表面结合铁系统还 原能力具有差异,顺序为 Fe()) 菱铁矿 < Fe()) 纯铁氧化物 < Fe()) 硫铁矿。由于一些 铁氧化物可能含有内层结构,因此铁氧化物的实际 可利用表面积可能大于表 1中所列的 BET比表面 积的测定值。

		ysi chun kai prope	The sol hon oxides		
	化凿土	BET表面积	[FeOH]密度	六氯乙烷 k _{obs}	四氯硝基苯
	化子式	(m^2/g)	(n/m^2)	六氯乙烷 k_{obs} (L/($h \cdot m^2$)) 9.1 ×10 ⁻⁴ 1.5 ×10 ⁻⁴ 1.8 ×10 ⁻⁴ 7.6 ×10 ⁻⁴ 1.6 ×10 ⁻² 1.6 ×10 ⁻² 1.6 ×10 ⁻⁵	$k_{obs} (L/(h \cdot m^2))$
针铁矿 (goethite)	-FeOOH	17. 5	5. 5	9. 1 ×10 ⁻⁴	1. 9 ×10 ⁰
赤铁矿 (hematite)	-Fe ₂ O ₃	13. 7	0. 7	1. 5 ×10 ⁻⁴	1. 9 ×10 ⁻⁴
纤铁矿(lepidocrocite)	-FeOOH	17.6	1. 67	1. 8 ×10 ⁻⁴	1. 3 ×10 ⁰
磁铁矿 (magnetite)	Fe_3O_4	8.1	9. 4	7. 6 ×10 ⁻⁴	1. 2 $\times 10^{0}$
四方硫铁矿 (mackinawite)	FeS	12. 6		1. 6 ×10 ⁻²	17×10^{1}
黄铁矿 (pyrite)	FeS ₂	0.88		1. 6 ×10 ⁻²	8. 9 ×10 ⁻²
_菱铁矿 (siderite)	FeCO ₃	38.3		1. 7 ×10 ⁻⁵	2. 0 $\times 10^{-3}$

表 1 不同铁氧化物相关性质比较^[5,8] le 1 Physichem ital properties of iron ovides^[5,8]

3.2 pH值

研究发现 pH值对表面结合铁反应系统有很大的影响。pH可能通过影响铁氧化物的溶解、溶液中 Fe()的吸附、表面位点的去质子化、表面沉淀形 成,以及提供 H⁺直接参与反应等方式,影响系统降 解有机污染物的反应速率和产物分配。

在表面结合铁系统中,有机污染物的还原转化 速率通常随着溶液 pH升高而增大。Klausen等^[4] 发现 pH <6时,磁铁矿几乎对溶液中的 Fe())无 吸附作用,表面结合铁系统几乎不能还原有机污染物;在 6 < pH < 8范围内,吸附态 Fe())浓度随 pH 增大而增大,有利于表面活性物质的生成,促进表面 电子转移,从而增强系统的还原能力。同时,pH升 高使得溶液中游离的 OH⁻浓度增加,铁氧化物表面 的正电荷数量减小,电子密度增大,有利于 Fe() 和 Fe(OH)⁺在铁氧化物表面的吸附和结合,从而加 快有机物的还原转化速率^[15]。此外,也有研究者认 为这与表面位点的去质子化影响活性表面物质

Fe^{III}OFe OH⁰的形成有关,并与溶液 pH 直接联 系,如式(5)所示^[22]。随着pH升高,表面位点的去 质子化程度增加,电子密度增大,活性表面物质增 多、导致反应速率增大。

Fe OFe $^+$ +H₂O Fe OFe OH⁰ +H⁺ (5)当 pH值大于 8时, Fe()会以 Fe(OH)2的形 式存在^[9].若与氧化物表面的绿锈共沉淀还可以形 成新的表面位点,而绿锈本身也比一些铁氧化物 (如磁铁矿)具有更高的反应活性,因此进一步增大 了系统的还原能力,提高了有机物的还原转化速率。 3.3 Fe()与铁氧化物接触时间

Fe()与铁氧化物接触时间是指系统中加入 目标污染物之前 Fe())与铁氧化物的相互作用时 间。铁氧化物吸附 Fe()的动力学过程可分为两 个阶段:瞬时的快速吸收阶段和相对较慢的固定阶 段^[27].这是物理过程和化学过程共同作用的结 果^[28]。Pecher等^[8]使用 Fe()/铁氧化物降解多 卤代甲烷 (PHM s)的研究表明, PHM s的还原速率受 到 Fe())与铁氧化物悬浮液接触时间的显著影响。 一些化学过程 (如形成表面沉淀等)使得初始被吸 附的 Fe()随着接触时间的增加逐渐被重塑为更 具活性的表面物质,从而加快了 PHM s的还原速率。 然而, Kang等^[20]对比了 Fe()/钢渣系统未经平 衡和平衡 2天后对三氯乙烯的处理效率,结果显示 后者的初始降解速率常数反而下降。根据 IET反应 模型 (反应式 1~4), Fe())在铁氧化物表面既能 生成具有较强还原能力的混合价态中间产物 Fe OFe OH.同时随着接触时间的延长中间产物也 会进一步转化为不具有还原活性的 AFO和 Fe₃O₄等 物质。因此接触时间不同,对还原过程表现出了不 同的影响效果。

3.4 竞争因子的影响

3.4.1 过渡态金属离子

Cu()、Co()、Zn()、Ni()等离子均可 被铁氧化物吸附,且吸附量一般遵循 Cu() > $Zn() > Ni() > Co() 的顺序^{[29]}$ 。因此,这类 过渡金属离子的存在可能会影响表面结合铁系统对 有机污染物的还原转化。

Maithreepala等^[30]研究了不同过渡金属离子对 Fe() 针铁矿系统还原 CCl的影响,结果发现加 入 Ni()、Co()、Zn()都会降低 CCL的脱氯速 率,但是低浓度 Cu()的存在却能明显提高 CCl 的脱氯速率。当系统中含有 0.5 m mol/L Cu() 时,CCl的脱氯速率是没有Cu()存在下的33倍。 Loughlin等^[31]也发现 Cu()的存在能够显著提高 绿锈还原 CCl和 CHCl的脱氯速率。Ni()、 Co()、Zn()离子吸附在铁氧化物表面,与 Fe ()竞争铁氧化物表面的吸附位点,导致表面结合 态 Fe()的生成量减少,系统还原能力降低。而当 系统中存在 Cu()时,被吸附在铁氧化物表面上的 Cu()可以迅速被 Fe()还原为 Cu():Cu() 提供电子给有机氯化物脱氯还原,自身重新被氧化 为 Cu()。在这个过程中, Cu()充当电子传递 体,促进了有机氯化物的还原转化。但是,Cu() 浓度过高也会降低表面结合铁系统的还原能力。这 可能是由于 Cu()被大量吸附到铁氧化物表面后 减少了 Fe()的吸附以及结合态 Fe()的生成. 另外,高浓度 Cu()条件下溶液 pH 值降低^[30]。 低 pH值条件不利于铁氧化物对 Fe()的吸附,从 而使得系统的还原能力显著降低。

3.4.2 腐殖酸

表面结合铁反应是一个含有电子转移的反应, 具有氧化还原活性的物质可以作为电子供体或电子 受体参与其中,从而对反应产生不同的影响。

腐殖酸是土壤、水和沉积物中常见且重要的有 机组分,结构十分复杂,大多数研究者认为腐殖酸是 以多元酚和醌作为芳香核心的多聚物,其中芳香核 心上有羧基、酚基、羰基、糖和肽等成分^[32]。腐殖酸 能吸附有机污染物如多环芳烃、多氯联苯、农药、除 草剂等,对有机污染物的形态、迁移分布性质、转化、 毒性及生物效应有重要影响,已成为当今研究的热 点问题^[33]。此外,腐殖酸能通过螯合、离子交换、吸 附等形式与铁氧化物形成配合物,吸附的腐殖酸会 竞争铁氧化物 供表面的活性位点,或限制铁的腐蚀 速率,从而影响污染物的去除效率^[34]。另一方面, 腐殖酸自身具有氧化还原特性,能够在有机污染物 化学降解转化过程中作为电子传递媒介。研究者发 现腐殖酸能够促进卤代有机污染物被硫离子或亚铁 离子降解的速率^[35]。实验证明在没有微生物存在 的条件下, Fe()也能够被腐殖酸还原^[36]。我们利 用 ESR和 FTR分析技术,进一步证实了腐殖酸中 的醌 -- 酚基团是主要的氧化还原基团^[37]。Butler 等^[7]发现类似腐殖酸典型基团结构的化合物 2.2 -联吡啶和 1,10邻二氮菲能够明显增加 FeS对六氯 乙烷的还原速率,而半胱氨酸和蛋氨酸使得反应速 率变慢。腐殖酸对有机污染物还原转化的影响可能 与其自身结构有关。结构的不同可能导致反应过程 中形成能够作为电子供体或电子受体的不同表面物

质,从而对电子转移过程产生不同的影响。因此,有 必要进一步研究腐殖酸在铁氧化矿物表面的传递电 子的特性,以及在表面结合铁系统中还原难降解有 机污染物反应体系中的影响和作用机理。

4 前景展望

在湿地、土壤等厌氧缺氧自然环境中,沉积物内 丰富的铁氧化物常被细菌、有机体还原,还原态的 Fe()含量是其他离子的10倍或更多,并且保持 在相对稳定的较高浓度范围内^[38,39],部分亚铁离子 则会吸附在铁氧化物表面,形成Fe()) 铁氧化物 表面结合铁系统。利用Fe()) 铁氧化物这一生物 地球化学中可预期的反应系统进行自然修复,或者 强化自然界中天然的Fe()) 铁氧化物表面结合铁 系统在污染治理中的作用,如在人工湿地填料中掺 合铁氧化物,增强铁氧化物在人工湿地系统中的通 量,有助于开发人工湿地自净化作用和自身治污能 力,降低大规模面源污染中有毒难降解污染物(如 农药、石油类化合物)的环境危害,在污染治理和环 境地球化学方面具有双重意义。

国外学者在实验室模拟自然条件下 Fe()/铁 氧化物对有机污染物非生物化学还原降解方面积累 了大量的经验,为未来进一步研究奠定了基础。在 表面结合铁系统中,Fe()通过吸附络合、离子交 换等形式进入铁氧化物表面,形成结合态 Fe()。 结合态 Fe()是铁氧化物表面的活性物质,也是该 系统具有还原活性最主要的原因和限制性因素。今 后的研究中还需要进一步探讨铁离子的作用机制, 考察自然系统中有机活性组分腐殖酸对 Fe()/铁 氧化物还原转化有机污染物的影响和作用机理,为 揭示界面有机污染物还原转化过程提供实验和理论 依据。

Fe() 铁氧化物系统具有相当高的反应活性,还能吸附还原 Cr(N)^[40]、Tc(V))^[41]、U(V))^[42] 等重金属离子。同时,自然环境中铁还原菌等微生物的作用能够不断提供新生的 Fe(),这种"自我 催化 的生物/非生物结合的反应循环成为了厌氧 自然环境中还原转化污染物的重要途径。进一步探 索重金属—有机物复合污染状况下的还原转化过程 以及微生物的作用将会成为未来研究的方向。

参考文献 (References):

 Fredrickson J K, Gorby Y A. Environmental processes mediated by iron-reducing bacteria [J]. *Current Opinion B iotechnology*, 1996, 7(3): 287-294.

- [2] Fredrickson J K, Zachara J M, Kenmedy D W, et al Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a ground water bacterium [J]. Geochan ica et Cosm ochan ica A cta, 1998, 62 (19): 3 239-3 257.
- [3] Ding Zhenhua The geochemical activities and bioavailability of particulate minerals [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1998, 17(3): 263-268. [丁振华. 微粒矿物的地 球化学活性与生物活性 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(3): 263-268.]
- [4] Klausen J, Trober S P, Haderkein S B, et al Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe () in aqueous mineral suspensions
 [J]. Environmental Science Technology, 1995, 29 (9): 2 396-2 404.
- [5] Elsner M, Schwarzenbach R P, Haderlein S Reactivity of Fe
 () -bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants [J]. Environmental Science Technology, 2004, 38 (3): 799-807.
- [6] Erbs M, Hansen H C B, Olsen C E Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron () iron () hydroxide sulfate (green rust) [J]. Environmental Science Technology, 1999, 33 (2): 307-311.
- Butler E C, Hayes K F. Effects of solution composition and pH on the reductive dechlorination of hexachloroethane by iron sulfide
 [J]. Environmental Science Technology, 1998, 32 (9): 1 276-1 284.
- [8] Pecher K, Haderlein SB, Schwarzenbach R P. Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound Fe () in aqueous suspensions of iron oxides [J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36 (8): 1 734-1 741.
- [9] Amonette J E, Workman D J, Kennedy D W, et al Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe () associated with goethite [J]. Environmental Science Technology, 2000, 34 (21): 4 606-4 613.
- [10] Klupinski T P, Chin Y P, Traina S J. Abiotic degradation of pentachloronitrobenzene by Fe(): Reactions on goethite and iron oxide nanoparticles [J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38(16): 4 353-4 360.
- [11] Vikesland P J, Valentine R L. Reaction pathways involved in the reduction of monochloramine by ferrous iron [J]. *Environmental Science Technology*, 2000, 34 (1): 83-90.
- [12] Hakala J A, Chin Y P, Weber E J. Influence of dissolved organic matter and Fe () on the abiotic reduction of pentachloronitrobenzene [J]. *Environmental Science Technology*, 2007, 41 (21): 7 337-7 342.
- [13] Jeon B H, Demp sey B A, Burgos W D. Kinetics and mechanisms for reactions of Fe() with iron() oxides[J]. Environmental Science Technology, 2003, 37(15): 3 309-3 315.
- Hofstetter TB, Schwarzenbach R P, Haderlein SB. Reactivity of Fe () species associated with clay minerals[J]. *Environm ental Science Technology*, 2003, 37 (3): 519-528.
- [15] Schultz C A, Grundl T J. pH dependence on reduction rate of 4-

Cl-nitrobenzene by Fe () /montmorillonite systems [J]. Environm ental Science Technology, 2000, 34 (17): 3 641-3 648.

- [16] Hofstetter T B, Heijnan C G, Haderlein S B, et al Complete reduction of TNT and other (poly) nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions [J]. Environmental Science Technology, 1999, 33 (9): 1 479-1 487.
- [17] March J. Advanced Organic Chemistry, 4th ed[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1992.
- [18] Krlegman-Kling M R, Relnhard M. Transformation of carbon tetrachloride by pyrite in aqueous solution [J]. Environmental Science Technology, 1994, 28 (4): 692-700.
- [19] Hwang I, Batchelor B. Reductive dechlorination of tetrachloroethylene by Fe() in cement slurries [J]. Environmental Science Technology, 2000, 34 (23): 5 017-5 022.
- [20] Kang W H, Hwang I, Park J Y. Dechlorination of trichloroethylene by a steel converter slag amended with Fe() [J]. *Chan o-sphere*, 2006, 62 (2): 285-293.
- [21] Vogel TM, Criddle C S, Mccarty P L. Transformations of halogenated aliphatic compound [J]. Environmental Science Technology, 1987, 21(8): 722-736.
- [22] Danielsen KM, Hayes K F. pH Dependence of Carbon Tetrachloride Reductive Dechlorination by Magnetite [J]. Environm ental Science Technology, 2004, 38 (18): 4 745-4 752.
- [23] Cornell R M, Schwertmann U. The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses [M]. New York: VCH Publishers, 1996.
- [24] Lotgering F K, Van Diepen A M. Electron exchange between Fe²⁺ and Fe³⁺ ions on octahedral sites in spinels studied by means of paramagnetic M ssbauer spectra and susceptibility measurements[J]. Journal of Phys and Chemistry of Solids, 1977, 38(6): 565-572.
- [25] Walz F. The verwey transition-a topical review [J]. Journal of Physics: Condensate M atter, 2002, 14 (12): 285-340.
- [26] Hanoch R J, Shao H, Butler E C. Transformation of carbon tetrachbride by bisulfide treated goethite, hematite, magnetite, and kaolinite[J]. *Chan osphere*, 2006, 63 (2): 323-334.
- [27] Haderlein S B, Pecher K Pollutant reduction in heterogeneous Fe()/Fe() systems[C] Kinetics and Mechanisms of Reactions at the Mineral/Water Interface, ACS Symposium Series, Division of Geochemistry. W ashington DC: American Chemical Society, 1998, 715(17): 342-357.
- [28] Hachiya K, Sasaki M, Ikeda T, et al Static and kinetic studies of adsorption-desorption of metal ions on a gamma-alumina surface 2. Kinetic study by means of pressure-jump technique [J]. Journal of Physics and Chan istry, 1984, 88: 27-31.
- [29] Lu Yahai, Huang Changyong, Yuan Ke neng, et al Specific adsorption of heavy metal ions on latosol and its minerals[J]. Acta Pedologica Sinica, 1995, 32 (4): 370-376. [陆雅海,黄昌勇,

袁可能,等.砖红壤及其矿物表面对重金属离子的专性吸附研究[J].土壤学报,1995,32(4):370-376]

- [30] Maithreepala R A, Doong R A. Synergistic effect of copper ion on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride by surfacebound Fe() associated with goethite [J]. *Environm ental Science Technology*, 2004, 38(1): 260-268.
- [31] O Loughlin E J, Kemner K M, Burris D R. Effects of Ag^I, Au^{III}, and Cu^{II} on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride by green rust [J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37 (13): 2 905-2 912
- [32] Stumm W. Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface [M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 83-110.
- [33] Lou Tao, Chen Guohua, Xie Huixiang, et al Advances of the act of hum ic substance with the organic pollutants [J]. Marine Environmental Science, 2004, 23 (3): 72-76. [楼涛,陈国华, 谢会祥,等. 腐殖质与有机污染物作用研究进展 [J]. 海洋环境科学, 2004, 23 (3): 72-76.]
- [34] Tratnyek P G, Scherer M M, Deng B L, et al Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron [J]. Water Research, 2001, 35 (18): 4 435-4 443.
- [35] Curtis G P, Reinhard M. Reductive dehalogenation of hexachloroethane, carbon tetrachloride, and bromoform by anthrahydroquinone disulfonate and humic Acid [J]. Environmental Science Technology, 1994, 28 (13): 2 393-2 401.
- [36] Chen J, Gu B, Royer R A. The role of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron [J]. The Science of the Total Environment, 2003, 307 (1/3): 167-178.
- [37] Xie L, Shang C. Role of hum ic acid and quinone model compounds in bromate reduction by zerovalent iron [J]. Environm ental Science Technology, 2005, 39 (4): 1 092-1 100.
- [38] Roden E E, Urrutia M M, Ferrous iron removal promotes microbial reduction of crystalline iron () oxides [J]. Environmental Science Technology, 1999, 33 (11): 1 847-1 853.
- [39] Moore PA, Patrick W H Jr Iron availability and up take by rice in acid sulfate soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1989, 53(2): 471-476.
- [40] Buerge IJ, Hug SJ. Influence of mineral surfaces on Chromium
 () reduction by Iron () [J]. Environmental Science Technology, 1999, 33 (23): 4 285-4 291.
- [41] CuiDQ, Eriksen TE Reduction of pertechnetate by ferrous iron in solution: Influence of sorbed and precipitated Fe () [J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30(7): 2 259-2 262.
- [42] Liger E, Charlet L, Cappellen P V. Surface catalysis of uranium
 () reduction by iron () [J]. Geochin ica et Cosn och in ica Acta, 1999, 63 (19/20): 2 939-2 955.

Reductive Transformation of Organic Pollutants by Surface-Bound Fe() Systems : A Review

LIJun, XIELi, SHENGJie, LUAN Fubo, ZHOUQi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Soil and sediments are anoxic and anaerobic environment, often containing high levels of Fe() due to the interaction of iron reducing bacteria with iron oxide minerals which are widely present in subsurface. The Fe() associated with iron oxides is highly reactive, and could play an effective role in reducing organic pollutants. This paper reviews the involved interfacial mechanisms, and the abiotic reductive transformation process of halogenated and nitroaromatic compounds occurring on the surface-bound Fe() system. Inpact factors such as active surface sites, pH, types of iron oxide mineral, contact time of Fe() with iron oxide, metals and humic acid are discussed and evaluated. The natural surface bound Fe() system is, therefore, likely to play a potential role in reductive in-situ transformation of organic pollutants in subsurface remediation, and this reaction should be enhanced and taken into account in further studies.

Key words: Surface-bound iron; Fe(); Iron oxide; Abiotic reduction; Organic pollutants

2009年第 2期要目

大洋环流模式的温盐表面边界条件处理及其影响研究评	述	. 周天军
夏季东亚和西北太平洋地区的气候变异及其机理		:,富元海
基于多源数据融合方法的中国 1 km 土地覆盖分类制图		i,卢 玲