

腐殖酸还原Fe()的影响因素研究^{*}

李 俊 栾富波 谢 丽[#] 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 研究了腐殖酸还原溶解性Fe()反应的影响因素,以及腐殖酸对赤铁矿、磁铁矿、针铁矿和钢渣4种含Fe()矿物的还原作用,探讨了腐殖酸还原溶解性Fe()的反应机制。结果表明,腐殖酸还原溶解性Fe()的反应符合零级动力学方程。增加腐殖酸或溶解性Fe()浓度、降低pH或使用可见光照射均能促进反应进行。腐殖酸能直接还原含Fe()矿物生成溶解性Fe(),对不同含Fe()矿物的还原效果依次为针铁矿>赤铁矿>磁铁矿>钢渣。红外光谱分析表明,腐殖酸含有的还原性官能团酚羟基和羧基与溶解性Fe()络合在一起形成稳定的螯合结构,传递电子给溶解性Fe(),溶解性Fe()得到电子,生成溶解性Fe()。

关键词 腐殖酸 Fe() 铁矿物 还原 影响因素

A study of Fe() reduction by humic acid Li Jun, Luan Fubo, Xie Li, Zhou Qi. (State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Four series of experiments of Fe() reduction by humic acid were conducted in small glass bottles to determine the effect of initial pH, reactant concentrations of Fe() and humic acid, the Fe() source, light and mixing on the reduction rate in terms of Fe() production. The reduction data were well described by the zero-order kinetics. Fe() production increased with increasing initial concentration of humic acid and/or Fe(), declining initial pH, light exposure and mixing. Humic acid was capable of abiotic leaching of Fe() from the iron mineral; the leaching rate was goethite > hematite > magnetite > steel slag. The FTIR spectra showed formation of stable complex of reduced groups of humic acid (phenolic hydroxyl and carboxyl) and Fe() and then electron transfer to Fe() resulting in the formation of Fe().

Keywords: humic acid; Fe(); iron containing minerals; reduction; effect factors

腐殖酸是结构组成复杂的大分子天然有机物质,广泛分布于土壤、地表水和地下水。由于其分子中含有酚羟基、羧基、醌基、羰基和甲氧基等活性基团,腐殖酸在控制水生态系统的物理、化学、生物性质中起着重要的作用。一方面,它能通过离子交换、表面吸附、络合、螯合、胶溶和絮凝等方式与生态环境中重要的金属离子,如Fe()或Mn()等发生复杂的交互作用^[1];另一方面,腐殖酸作为氧化还原活性很强的化合物,能氧化还原环境中的一些金属离子。LOVLEY等^[2]发现,腐殖酸能接收来自微生物的电子,然后将电子传递给Fe()氧化物或含Fe()的矿物质。腐殖酸参与铁的氧化还原反应,是自然界中铁元素存在不同价态的原因之一^[3]。THEIS等^[4]指出,即使在通气状况良好的水环境中,腐殖酸也能将溶解性Fe()还原生成Fe(),在液相中以Fe()络合物的形式存在,且浓度较高。进一步的研究发现,Fe()吸附在铁氧化物表面后具有较强的还原能力,可以还原硝酸

盐、硝基苯和重金属等污染物。因此,研究腐殖酸还原Fe()的影响因素,对于了解自然界中铁元素的存在状态以及污染物的迁移转化规律具有重要的意义。

本课题组之前的研究表明,在Fe()以及Fe()/钢渣的反应体系中添加腐殖酸,均能促进目标污染物溴酸盐和硝基苯的还原^{[5][1092],[6]}。这是由于溶解性Fe()被腐殖酸还原,反应体系中Fe()/Fe()的氧化还原电位降低,加快了体系中污染物的还原速率。然而对于腐殖酸还原溶解性Fe()的反应过程及其影响因素以及对不同铁氧化物的还原效果还有待于进一步研究。因此,笔者选择FeCl₃以及针铁矿、赤铁矿、磁铁矿、钢渣4种常见的含铁矿物作为研究对象,考察了腐殖酸还原溶解性Fe()的影响因素,如腐殖酸浓度、pH、旋转/光照条件等。并对腐殖酸-Fe()络合物进行红外光谱扫描分析,进一步探讨了该还原过程的反应机制。

第一作者:李 俊,女,1985年生,硕士研究生,研究方向为水污染控制工程。[#] 通讯作者。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(No. 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(No. PCRRF06005)。

1 材料与方法

1.1 试剂与铁氧化物

实验用的腐殖酸为分析纯(美国 Sigma-Aldrich 公司)。FeCl₃、冰乙酸、乙酸铵、邻菲罗琳均为分析纯。3-(N-吗啉基)丙磺酸(MOPS)购自美国 Amresco 公司。实验溶液均用脱氧去离子水配置,即预先用高纯氮气曝气 30 min 去除去离子水中的溶解氧。腐殖酸贮液经过 0.45 μm 醋酸纤维滤膜(德国 Membrana 公司)过滤后制得。溶解性 Fe(Ⅱ)贮液由 FeCl₃经脱氧去离子水配制为 56 g/L 后贮存于棕色广口瓶中。

赤铁矿、针铁矿和磁铁矿分别购自德国 RDH 公司、美国 Sigma-Aldrich 公司和国药集团化学试剂有限公司,钢渣取自上海宝山钢铁有限公司,取回后研磨过 100 目标标准筛,粒径小于 0.15 mm。

1.2 实验方法

腐殖酸还原溶解性 Fe(Ⅱ)的实验在具有硅胶聚四氟乙烯垫的玻璃反应瓶中进行,反应瓶体积为 42 mL,反应温度 25℃。取一定量溶解性 Fe(Ⅱ)贮液和腐殖酸贮液加入至玻璃反应瓶中,并迅速用脱氧去离子水加满后加盖,用封口膜密封,在不同条件的溶液中考查腐殖酸还原溶解性 Fe(Ⅱ)的能力。反应液在一定时间间隔取样后过滤,立即分析滤液中 Fe(Ⅱ)浓度。

分别投加 0.05 g 含 Fe(Ⅱ)矿物(赤铁矿、磁铁矿、针铁矿、钢渣)至玻璃反应瓶中,迅速加入腐殖酸贮液,置于自制数显调速旋转反应瓶上以 30 r/min 避光旋转。反应 96 h 后取样过滤,测定滤液中 Fe(Ⅱ)浓度。实验在腐殖酸为 0~75 mg/L 范围内进行,以考察其对不同含 Fe(Ⅱ)矿物的还原能力。

1.3 分析方法

溶解性 Fe(Ⅱ)浓度采用邻菲罗琳分光光度法测定^[7],测试仪器为 UV 2550 型紫外—可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司);溶解性总铁浓度采用 Optima 2100DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)测定;溶解性 Fe(Ⅲ)浓度用溶解性总铁和溶解性 Fe(Ⅱ)浓度差计算得到;腐殖酸浓度以溶解性有机质计,采用总有机碳测定仪(日本 Shimadzu 公司)测定;溶液 pH 使用 RL060P 型 pH 计(美国 Thermo 公司)测定;含 Fe(Ⅱ)矿物比表面积采用 VacPrep061 型全自动比表面积和孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司)测定。

将腐殖酸和 Fe(Ⅱ)溶液混合后生成的沉淀物真空冻干,使用 FTS 6000 傅立叶红外光谱仪(美国

Bio Rad 公司)分析测定腐殖酸活性基团与金属铁离子的结合状况。

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸对溶解性 Fe(Ⅱ)的还原

考察了腐殖酸在非生物条件下对溶解性 Fe(Ⅱ)的还原,结果见图 1。从图 1 可以看出,溶解性 Fe(Ⅱ)能被腐殖酸还原,并生成溶解性 Fe(Ⅲ)。在溶解性 Fe(Ⅱ)为 12 mg/L、腐殖酸为 35 mg/L 条件下,避光静置 200 h 后,溶解性 Fe(Ⅱ)转化率达到 22%。溶解性 Fe(Ⅱ)浓度随时间的延长呈线性增加,对实验数据进行零级、一级和二级动力学方程拟合,发现零级动力学方程能很好地描绘溶解性 Fe(Ⅱ)的生成或溶解性 Fe(Ⅱ)减少随时间的变化, R^2 达到 0.992 5。从图 1 还可以看出,在反应初始阶段的 0~6 h 内,还存在溶解性 Fe(Ⅱ)的非线性还原过程,可能与溶液中腐殖酸与溶解性 Fe(Ⅱ)的络合有关。

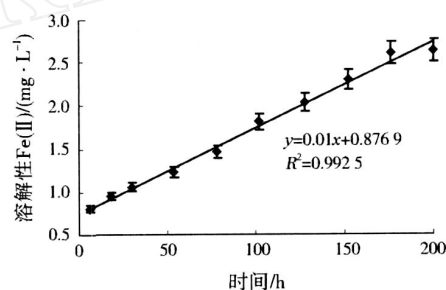


图 1 腐殖酸还原溶解性 Fe(Ⅱ)的产物——溶解性 Fe(Ⅲ)质量浓度随时间的变化
Fig. 1 Fe(Ⅱ) profiles of Fe(Ⅱ) reduction by humic acid

2.2 腐殖酸浓度和旋转/光照条件的影响

在溶解性 Fe(Ⅱ)初始质量浓度为 20 mg/L、pH 为 4.00 时,分别在避光静置、避光旋转(30 r/min)、光照静置下考察腐殖酸浓度和旋转/光照条件对溶解性 Fe(Ⅱ)还原的影响,结果见图 2。由图 2 可以看出,随着腐殖酸浓度的逐渐增加,生成的溶解性 Fe(Ⅱ)浓度不断递增,并与系统中腐殖酸浓度成线性相关。这是由于高浓度的腐殖酸具有更多的电子供体,能传递更多的电子给溶解性 Fe(Ⅱ)。当腐殖酸质量浓度为 75 mg/L 时,避光条件下静置和旋转体系中生成的溶解性 Fe(Ⅱ)分别为 3.10、2.90 mg/L,这说明腐殖酸和溶解性 Fe(Ⅱ)可迅速形成络合体,而水力条件的变化对络合体形成以及还原过程影响不大;光照条件下生成的溶解性 Fe(Ⅱ)达 5.40 mg/L,明显高于避光条件,这与 FUKUSHIMA 等^[8]的研究结果一致。这是由于光照使得腐殖

酸分子中的醌基团转化为半醌自由基,还原能力增强^[9],从而导致溶解性Fe()浓度提高。试验还发现,光照条件下,在不存在腐殖酸的体系中生成的溶解性Fe()质量浓度高达2.30 mg/L,其他研究者也发现Fe(OH)₃能在可见光照射下产生溶解性Fe()。

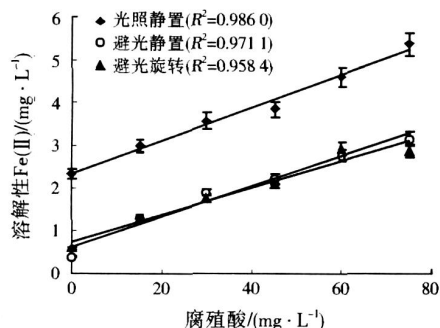


图2 不同反应条件下腐殖酸质量浓度对溶解性Fe()还原的影响

Fig. 2 Effects of humic acid concentration, light and mixing on Fe() production

2.3 溶解性Fe()浓度的影响

在避光静置条件下,考察了溶解性Fe()浓度对腐殖酸还原溶解性Fe()的影响,结果见图3(腐殖酸初始质量浓度为35 mg/L,体系pH为7.00,溶解性Fe()质量浓度为6~150 mg/L)。从图3可以看到,反应过程中溶解性Fe()生成量随着溶解性Fe()浓度的提高而不断增多。溶解性Fe()浓度较低时,溶解性Fe()增加量较多;随着溶解性Fe()浓度继续提高,溶解性Fe()的增加幅度变小。这是因为溶解性Fe()浓度较低时,腐殖酸处于过量状态,可迅速与溶液中的溶解性Fe()络合并将其还原,而随着溶解性Fe()浓度的增加,腐殖酸可供络合的点位逐渐减少,成为反应的限制性因素,因此溶解性Fe()增加量也随之降低。

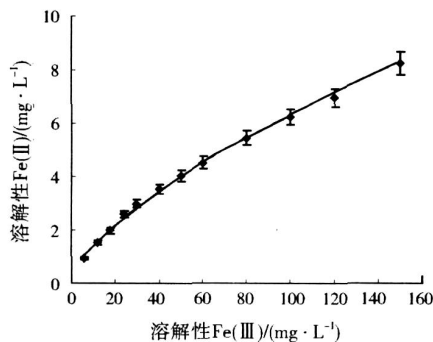


图3 溶解性Fe()质量浓度对腐殖酸还原溶解性Fe()的影响

Fig. 3 Effect of Fe() concentration on Fe() production

2.4 pH的影响

溶解性Fe()和腐殖酸初始质量浓度分别为

20、80 mg/L,调节体系pH为3.00~9.00,考察了避光旋转条件下pH对腐殖酸还原溶解性Fe()的影响,结果见图4。由图4可以看出,pH对还原过程具有重要的影响,pH越高,腐殖酸对溶解性Fe()的还原作用越弱。当体系pH为2.42时,生成的溶解性Fe()为3.18 mg/L,随着pH升高至2.70,溶解性Fe()迅速降低为1.10 mg/L,也就是说,溶解性Fe()的生成量在0.28个pH单位内减少了近2/3;而当pH升高至6.51时,生成的溶解性Fe()仅为0.12 mg/L,说明此时腐殖酸对溶解性Fe()的还原作用几乎消失。腐殖酸对溶解性Fe()的还原能力随pH升高而降低,一方面是由于溶解性Fe()的溶解度随着pH升高而减小;另一方面,随着pH的升高,腐殖酸的溶解性增加,构象发生变化,特别是其聚合的共轭芳香基团发生变化,导致其吸附络合金属离子的能力改变,还原能力降低^{[10],[11]174}。

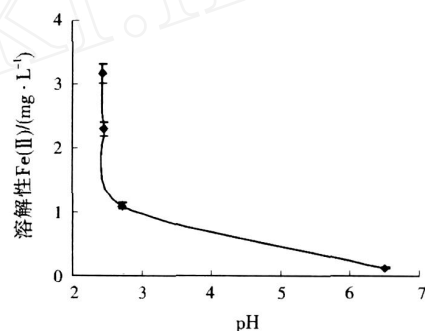


图4 pH对腐殖酸还原溶解性Fe()的影响

Fig. 4 Effect of pH on Fe() production

2.5 腐殖酸还原含Fe()矿物

存在还原性微生物时,腐殖酸可以将含Fe()矿物还原为溶解性Fe()^[12]。本研究考察了非生物条件下,腐殖酸对含Fe()矿物的还原(见图5)。由图5可知,腐殖酸可以直接还原含Fe()矿物,随着腐殖酸浓度的增加,还原生成的溶解性Fe()浓度均呈线性增加。当腐殖酸为75 mg/L时,还原针铁矿、赤铁矿、磁铁矿、钢渣产生的溶解性Fe()分别为4.24、3.70、3.24、1.46 mg/L。腐殖酸对不同含Fe()矿物的还原效果依次为针铁矿>赤铁矿>磁铁矿>钢渣。腐殖酸对不同含Fe()矿物还原能力的差异可能与Fe()矿物的组分有关。钢渣中含有的铁成分较少,同时钢渣中钙的溶出使得体系pH升高,由前面分析可知,pH升高腐殖酸还原作用变弱,因此钢渣的还原效果明显低于其他3种含Fe()矿物。此外,含Fe()矿物的比表面积也可能对反应产生影响。实验测得针铁矿的比表面积是其

他3种含Fe(Ⅲ)矿物的2倍多,因此易于吸附腐殖酸,使得反应接触面积增大,有利于溶解性Fe(Ⅱ)的生成。

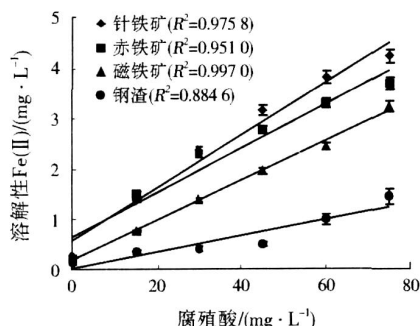


图5 腐殖酸对不同含Fe(Ⅲ)矿物的还原

Fig. 5 Reduction of Fe(Ⅲ) minerals by humic acid

2.6 反应机制分析

腐殖酸能与溶解性Fe(Ⅲ)络合或吸附在含Fe(Ⅲ)矿物的表面。在以上实验过程中均观察到溶液混合后玻璃反应瓶底部或含Fe(Ⅲ)矿物表面有褐色絮状沉淀生成,该沉淀为腐殖酸-Fe(Ⅲ)络合物。利用傅立叶红外光谱仪,研究了腐殖酸和溶解性Fe(Ⅲ)的络合状况,结果见图6。由图6可见,与吸附前的腐殖酸红外光谱相比,在1389、1580、3429 cm⁻¹处表征酚羟基和羧基官能团振动的峰,吸附后出现位移和波形变化,说明腐殖酸中的羧基、酚羟基等酸性官能团与溶解性Fe(Ⅲ)相互作用,形成了稳定的螯合结构。另外,腐殖酸-Fe(Ⅲ)络合物的电子自旋共振谱图是一个较为宽阔的峰形,涵盖了溶解性Fe(Ⅲ)的几个峰。朗德因子为2,表明溶解性Fe(Ⅲ)与腐殖酸酚羟基或羧基官能团结合的空间架构容易使溶解性Fe(Ⅲ)还原^{[5]1098}。

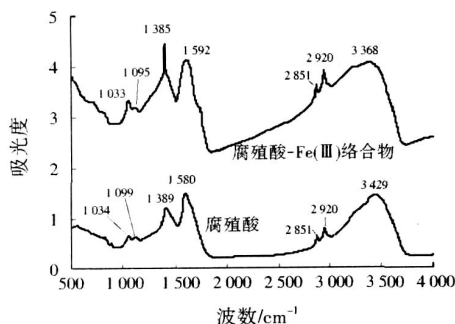
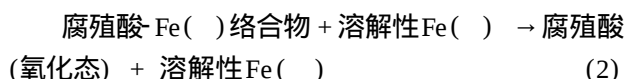
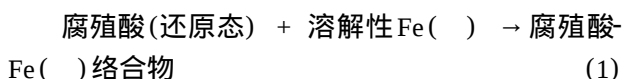


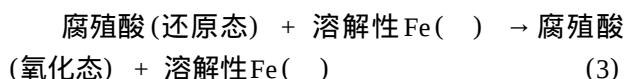
图6 腐殖酸和腐殖酸-Fe(Ⅲ)络合物的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of humic acid before and after complexing with Fe(Ⅲ)

因此,在腐殖酸还原溶解性Fe(Ⅲ)生成溶解性Fe(Ⅱ)的反应过程中,腐殖酸含有的还原性官能团酚羟基和羧基首先与溶解性Fe(Ⅲ)络合在一起形成稳定的螯合结构,然后传递电子给溶解性Fe(Ⅲ),溶解性Fe(Ⅲ)得到电子,生成溶解性Fe(Ⅱ)。反应过程可表示为:



结合式(1)、式(2),可简写为:



腐殖酸的构象是其具有氧化还原性质的重要原因。研究表明,不同来源的腐殖酸的还原能力差异很大,这与其结构和芳香组分的含量密切相关^{[11]171-176}。然而,腐殖酸的构象可在不同的状态下发生改变。COATES等^[13]发现在还原状态下,腐殖酸是紧凑的结构,氧化后则形成松散的聚集体;同时还原后的腐殖酸表面张力增大,而氧化后的表面张力又会恢复到未氧化前,说明腐殖酸的亲水性在氧化还原过程中发生了变化,并且这种改变是可逆的。因此,在腐殖酸还原溶解性Fe(Ⅲ)的反应过程中,一些环境条件,如光照、pH的变化,可能引起腐殖酸构象发生改变,特别是还原性官能团酚羟基和羧基的含量发生改变,从而影响了腐殖酸-Fe(Ⅲ)螯合结构的形成,以及溶解性Fe(Ⅲ)与溶解性Fe(Ⅱ)间电子传递过程,最终对反应速率和溶解性Fe(Ⅱ)的生成产生重要的影响。

3 结论

(1) 腐殖酸可将溶解性Fe(Ⅲ)还原为溶解性Fe(Ⅱ),反应符合零级动力学方程。增加腐殖酸或溶解性Fe(Ⅲ)浓度、降低系统pH或使用可见光照均能促进反应进行,导致还原产物溶解性Fe(Ⅱ)浓度增加。

(2) 腐殖酸能直接还原含Fe(Ⅲ)矿物生成溶解性Fe(Ⅱ),对不同含Fe(Ⅲ)矿物的还原效果依次为针铁矿>赤铁矿>磁铁矿>钢渣。

(3) 腐殖酸还原溶解性Fe(Ⅲ)反应机制为:腐殖酸含有的还原性官能团酚羟基和羧基与溶解性Fe(Ⅲ)络合在一起形成稳定的螯合结构,传递电子给溶解性Fe(Ⅲ),溶解性Fe(Ⅲ)得到电子,生成溶解性Fe(Ⅱ)。

参考文献:

- [1] GORDON E, BROWN J R. Sorption of trace elements on mineral surfaces: modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment[J]. International Geology Review, 2001, 43(11): 963-1073.

(下转第30页)

量浓度减少量为 $2.12 \mu\text{g/L}$ 。

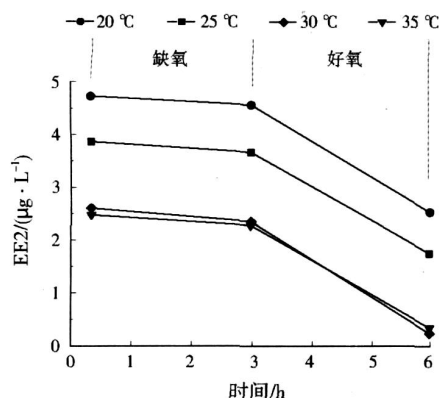


图 4 A/O 运行模式下泥相中 EE2 质量浓度随时间的变化
Fig. 4 Changes of EE2 concentration with time in solid phase in SBR reactor in A/O mode

由此可以看出,低温时泥相 EE2 去除率较低,高温时泥相 EE2 去除率增加幅度较大;在 30 时,泥相 EE2 去除率达到最佳;继续升温,EE2 去除率反而有所下降。30 是泥相 EE2 去除效果最明显的温度点,与水相 EE2 去除效果最佳温度相符,因此本实验中 30 是 EE2 生物降解的最佳温度。REN 等^[9]在研究 EE2 的降解菌种时采用的菌种培养温度为 30。

3 结 论

(1) 温度对 SBR 工艺中 EE2 的去除效果有很大影响。温度升高,EE2 去除率增大;30 是 EE2 去除效果最佳的温度,水相 EE2 去除率可达 96% 以上。

(2) EE2 随污水进入 SBR 反应器后,首先吸附于泥相,然后在泥相中进行生物降解。

(3) EE2 的生物降解主要发生在好氧阶段,缺氧阶段 EE2 的生物降解效果不明显。

参考文献:

- [1] VADER J S, VAN GINKEL C G, SPERLING F M G M, et al. Degradation of ethinylestradiol by nitrifying activated sludge [J]. *Chemosphere*, 2000, 41(8).
- [2] DESBROW C, ROUTLEDGE E J, BRIGHTY G C, et al. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening [J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 32(11): 1549-1558.
- [3] BELFROID A C, VAN DER HORST A, VETHAAK A D, et al. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands [J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 225(1/2): 101-108.
- [4] 曾庆玲, 李咏梅, 顾国维. 好氧污泥对 17β-雌二醇吸附性能的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(2): 90-94.

- [5] 李圭白, 张杰. 水质工程学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005: 418-420.
- [6] 姜体胜, 杨琦, 尚海涛, 等. 温度和 pH 值对活性污泥法脱氮除磷的影响 [J]. *环境工程学报*, 2007, 9(1): 10-14.
- [7] 吴广华, 张耀斌, 全燮, 等. 温度及反硝化聚磷对 SBMBBR 脱氮除磷的影响 [J]. *环境科学*, 2007, 11(28): 2484-2487.
- [8] YING G, TOZE S, HANNA J, et al. Decay of endocrine-disrupting chemicals in aerobic and anoxic groundwater [J]. *Water Research*, 2007, 42(4/5): 1-9.
- [9] REN H, JI S, UD DIN AHMAD N, et al. Degradation characteristics and metabolic pathway of 17α-ethynylestradiol by *Sphingobacterium* sp. JCR5 [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(2): 340-346.

责任编辑: 赵 多 (修改稿收到日期: 2008-11-15)

(上接第 26 页)

- [2] LOVLEY D R, COATES J D, BLUNT-HARRIS E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration [J]. *Nature*, 1996, 382(6590): 445-448.
- [3] VOELKER B M, MOREL F M M, SULZBERGER B. Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(4): 1004-1011.
- [4] THEIS T L, SINGER P C. Complexation of iron () by organic matter and its effect on iron () oxygenation [J]. *Environmental Science and Technology*, 1974, 8(6): 569-573.
- [5] XIE Li, SHANG Chi. Role of humic acid and quinine model compounds in bromated reduction by zerovalent iron [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(4).
- [6] LUAN Fubo, XIE Li, LI Jun, et al. Effect of humic acid on reduction of nitrobenzene by steel converter slag with Fe () [M]. Philadelphia: American Chemical Society, 2008.
- [7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] FU KUSHIMA M, TATSUMI K. Light acceleration of Fe () reduction by humic acid in the aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 155(2/3): 249-258.
- [9] 李君文, 子祚斌, 高明, 等. 紫外线分解腐殖酸的研究 [J]. *环境保护*, 1995(4): 45-47.
- [10] 李克斌, 刘维屏, 邵颖. 重金属离子在腐殖酸上吸附的研究 [J]. *环境污染与防治*, 1997, 19(1): 9-11.
- [11] CHEN Jie, GU Baohua, ROYER R A, et al. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 307(1).
- [12] LOVLEY D R, BLUNT-HARRIS E L. Role of humic-bound iron as an electron transfer agent in dissimilatory Fe () reduction [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(9): 4252-4254.
- [13] COATES J D, CHAKRABORTY R, O'CONNOR S M, et al. The geochemical effects of microbial humic substances reduction [J]. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 2001, 28(7): 420-427.

责任编辑: 陈泽军 (修改稿收到日期: 2008-11-23)