

土壤中的氧化锰对酚类化合物的 氧化降解作用*

徐仁扣 刘志光

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

本文研究了砖红壤和红壤中的氧化锰对 10 种有毒酚类化合物的氧化降解作用及氧化锰与酚类化合物之间的氧化还原动力学, 结果表明, 土壤中氧化锰对某些有毒酚类化合物具有氧化降解作用, 各种酚类化合物氧化降解的难易与其本身性质和分子结构有关。土壤中的氧化锰的还原溶解和氢醌的氧化均符合一级反应动力学方程。介质 pH 的降低有利于反应的进行, 两种土壤中的氧化锰还原溶解反应对 $[H^+]$ 的级数为 0.16。氢醌除与氧化锰发生氧化还原反应外, 还与土壤发生诸如吸附等其它作用, 总的变化速率应是两方面的变化之和。

关键词 氧化锰, 酚类化合物, 氧化降解, 动力学

土壤和水中的铁、锰氧化物(矿物)能与还原性的酚类化合物发生氧化还原反应^[2,4,9,10], 这将增加铁、锰的活动性, 同时也使得某些有毒的酚类化合物通过它们的氧化降解作用, 而减轻其对动植物具有的毒害作用^[4,7,11]。至于这类有机氧化产物在土壤中的变化和去向则是另一个值得研究的问题^[9]。虽然土壤中氧化铁的平均含量往往高出氧化锰一、二个数量级, 但由于氧化锰的氧化能力较氧化铁强得多, 故它对酚类化合物的氧化降解作用甚为重要^[9]。本文研究了砖红壤和红壤与 10 种有毒的酚类化合物之间的作用, 考察了土壤中氧化锰对各种酚类化合物的氧化程度, 并着重讨论了砖红壤和红壤中氧化锰与酚类化合物相互之间的氧化还原反应动力学。

一、材料和方法

(一) 材料

供试土样为第四纪红色粘土发育的红壤(湖南, 长沙)和玄武岩发育的砖红壤(广东, 徐闻)。土样经风干磨细、通过 60 目筛备用, 其基本性质列于表 1。

选用的酚类化合物有邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚、间苯三酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、苯

* 本所徐瑞薇研究员为本职工作提供了部分酚类化合物试剂, 王敬华副研究员和潘淑贞副研究员为分析测定提供了方便, 特此致谢。

1) 徐仁扣, 刘志光, 1991; 酚类化合物与锰、铁氧化物作用对有机污染的影响。全国土壤环境与污染物研讨会论文。

表 1 供试土样的基本性质
Table 1 Basic properties of the soils tested

土壤 Soil	母质 Parent material	有机质 (克/千克土) Organic matter (g/kg soil)	pH	游离氧化铁 (克/千克土) Free iron oxide (g/kg soil)	无定形氧化铁 (克/千克土) Amorphous iron oxide (g/kg soil)	游离氧化锰 (克/千克土) Free manganese oxide (g/kg soil)	易还原锰 (克/千克土) Easily reducible manganese oxide (g/kg soil)
红壤	第四纪 红色粘土	4.9	5.2	42.4	1.6	4.6	1.1
砖红壤	玄武岩	10	5.3	112	2.8	1.6	0.88

酚、3,5-二羟基甲苯、3,5-二硝基水杨酸和邻硝基苯酚。

反应介质采用 pH4.5 (或其它指定 pH) 的 0.05mol/L NaAc 缓冲溶液, 使反应前后 pH 基本保持不变。

(二) 方法

土壤中氧化锰的有机还原溶解实验采用一次平衡法^[2]。具体步骤: 称 5g 风干土于 80ml 塑料瓶中, 加入 30ml pH4.5 (或其它指定 pH) 的 0.05mol/L 的 NaAc 缓冲溶液, 再加入一定量某一种酚化合物, 使其浓度为 1×10^{-3} mol/L, 振荡 2 小时, 室温下放置 24 小时后, 用 0.65 μ m 的微孔滤膜抽气过滤, 滤液中的 Mn^{2+} 用比色法测定^[3]。

土壤中氧化锰与酚化合物相互之间的反应动力学的研究采用 Batch 法。将 300ml 0.05 mol/L 的 NaAc 缓冲液加入 400ml 烧杯中, 在磁力加热搅拌器上边加热边搅拌, 至所需温度 (本实验为 20 $^{\circ}$ C) 时停止加热, 立即加入 30g 风干土, 待搅匀后迅速加入邻苯二酚或氢醌, 同时按动秒表记时, 定时取出一定量 (约 10ml) 悬液, 经抽气过滤获取滤液。滤液供测 Mn^{2+} 、氢醌和对苯醌之用。在氧化锰还原溶解动力学研究中, 邻苯二酚和氢醌的初始浓度为 1×10^{-2} mol/L, 以保证其浓度大大超过可被还原的氧化锰量。在氢醌氧化反应动力学研究中, 为保证可被还原的氧化锰量远大于氢醌量, 故氢醌的初始浓度为 4×10^{-3} mol/L, 在实验过程中必须通 N_2 除 O_2 , 滤液密封保存。

氢醌和对苯醌的测定: 对苯醌用紫外分光光度法测定, 选择波长为 245nm^[4]。利用氢醌被 MnO_2 氧化成等量的对苯醌, 然后通过测定对苯醌, 即可间接测定氢醌。实验结果表明, 同样浓度的氢醌在氧化成对苯醌后, 在紫外光波的 245nm 处所出现的吸收峰比氢醌本身在 290nm 处的吸收峰大得多^[4]。因此氢醌的这种间接测定方法有利于提高灵敏度和结果的精确度。氢醌标准曲线的制作是, 在 25ml 比色管中加入 0.2g MnO_2 和 pH4.5 的 0.05mol/L 的 NaAc 缓冲液至刻度附近, 然后加入不同量的氢醌, 浓度范围为 0.5×10^{-3} mol/L— 5×10^{-3} mol/L, 定容后振荡 2 小时使反应完全, 抽气过滤, 滤液在 245nm 处测定吸光度, 即可绘制氢醌的标准曲线。

在进行氢醌与土壤中氧化锰之间的反应动力学研究时, 先测定滤液中产物对苯醌的量, 然后加入 0.2g MnO_2 振荡 2 小时, 抽气过滤后再测定滤液在 245nm 时的吸光度, 此时测定值为溶液中对苯醌和氢醌的总量, 两者相减, 即可求得溶液中剩余的氢醌量。

土壤中可还原的氧化锰的总量是用相同的反应基质多次提取而求得。具体步骤: 称 3g 风干土于 50ml 离心管中, 加入 30ml pH4.0 的 0.05mol/L 的 NaAc 缓冲液和相应的酚化合物, 浓度为 1×10^{-2} mol/L, 振荡 2 小时, 放置 24 小时后离心, 清液移入 250ml 容量瓶中, 用同样方法在原土上进行第二次处理。在第三次处理时, 只加入 20ml NaAc 缓冲液, 振荡半小时, 离心后将清液并入容量瓶并定容至 250ml, 测其 Mn^{2+} 量并换算成 3g 土中可还原的氧化锰量。

二、结果和讨论

(一) 土壤中氧化锰对酚类化合物的氧化降解

各种酚化合物由于自身还原能力的不同和结构上的差异, 其与土壤作用而被氧化降解的程度也不一样。表 2 列出了 10 种酚化合物与红壤和砖红壤作用后还原溶解的 Mn^{2+} 量, 从 Mn^{2+} 量的大小可以比较 10 种酚化合物与土壤发生氧化还原反应的相对强弱, 其顺序为: 邻苯二酚 > 氢醌 >> 间苯三酚 > 间苯二酚、3,5-二羟基甲苯 > 2,4,6-三氯苯酚 > 苯酚 > 2,4-二氯苯酚 > 3,5-二硝基水杨酸、邻硝基苯酚。这同水体中 MnO_2 与这些酚化合物作用的难易情况相一致^[10]。从理论上分析, 不同酚化合物作用情况的差别, 主要是由于苯环上取代基种类和取代位置的不同所致^[3]。苯环上取代基为羟基的, 因属于给电子的活化基团, 结果使苯环上电子云密度增加, 有利于电子转移, 也就是说其还原能力较强。从取代位置来看, 这种活化基团取代邻、对位比取代间位的活化作用更强, 例如邻苯二酚和氢醌(对苯二酚)使砖红壤和红壤还原溶解的 Mn^{2+} 量较间苯二酚大得多, 可为其量的 3—6 倍。而苯环上取代基为硝基、羧基、氯代基的, 则属于吸电子的纯化基团, 其还原能力减弱。这种纯化基团取代邻、对位比取代间位的纯化作用更强, 例如邻硝基苯酚还原溶解的锰仅为痕量。

表 2 酚化合物与土壤作用后还原溶解的 Mn^{2+} 量 ($1 \times 10^{-3} mol/L$)

Table 2 Reducing dissolved Mn^{2+} in soil by phenolic compounds ($1 \times 10^{-3} mol/L$)

酚化合物 Phenolic compound	红壤 Red soil	砖红壤 Latosol
邻苯二酚	83.9	63.9
对苯二酚(氢醌)	69.9	49.9
间苯三酚	15.1	15.9
间苯二酚	7.0	7.1
3,5-二羟基甲苯	7.1	6.5
2,4,6-三氯苯酚	4.7	5.1
苯酚	3.5	3.5
2,4-二氯苯酚	2.7	2.7
3,5-二硝基水杨酸	痕量	痕量
邻硝基苯酚	痕量	痕量

氧化锰对酚类化合物的氧化降解还深受介质 pH 的影响, 表 3 是三种酚化合物在不同 pH 的 NaAc 缓冲液中与红壤作用时还原溶解的 Mn^{2+} 量。结果表明, 随着 pH 升高, Mn^{2+} 量明显降低, 说明低 pH 有利于酚类化合物与土壤中氧化锰之间的作用, 这和我们以前的结果相一致^[2]。表 3 结果还说明, 三种酚化合物受 pH 影响的情况也不一样, 从 pH6.0 时溶解的 Mn^{2+} 占 pH4.0 时溶解 Mn^{2+} 的百分比来看, 邻苯二酚、间苯二酚和 3,5-二羟基甲苯分别为 15.3%、11.5% 和 7.4%, 说明还原反应需消耗质子, 故易被氧化的酚化合物受 pH 影响较大。

(二) 土壤中的氧化锰的还原溶解动力学

表 3 pH 对氧化锰还原溶解的影响 ($Mn^{2+}:1 \times 10^{-2} mol/L$)

Table 3 Effect of pH on reductive dissolution of manganese oxides in soils by phenolic compounds ($Mn^{2+}:1 \times 10^{-2} mol/L$)

酚化合物 Phenolic compound	浓度 (mol/L) Concentration	pH4.0	pH4.5	pH5.0	pH6.0
邻苯二酚	1×10^{-3}	116.7	83.9	62.8	17.8
间苯三酚	1×10^{-3}	27.0	15.1	12.9	3.1
3,5-二羟基甲苯	1×10^{-3}	19.9	7.1	5.4	1.5

在 pH 恒定、有机还原剂(邻苯二酚等)过量的情况下,土壤中氧化锰的还原溶解符合一级反应动力学方程^[2],或称假一级反应^[6],可用下式表示:

$$d[Mn^{2+}]_t/dt = k([MnOx]_0 - [Mn^{2+}]_t) \quad (1)$$

式中 $[Mn^{2+}]_t$ 是 t 时刻 Mn^{2+} 的浓度, $[MnOx]_0$ 是可还原氧化锰的总浓度, k 是在此 pH 下的表观速率常数。将上式积分得:

$$\ln([MnOx]_0 - [Mn^{2+}]_t) - \ln[MnOx]_0 = -kt \quad (2)$$

图 1 是砖红壤与邻苯二酚和氢醌分别作用后还原溶解 Mn^{2+} 对一级动力学方程的拟合结果,在 0—10 分钟内, $\ln([MnOx]_0 - [Mn^{2+}]_t)$ 与 t(分)呈直线相关,相关系数在 0.99 以上。从直线斜率求得对邻苯二酚的 k 值为 $2.1 \times 10^{-2} \text{分}^{-1}$, 而氢醌为 $1.6 \times 10^{-2} \text{分}^{-1}$, 这同由表中一次平衡法结果所排列的降解难易顺序相一致。

关于 pH 对还原溶解速率影响的数量关系,可以从 pH 改变时 k 值的相应变化中求

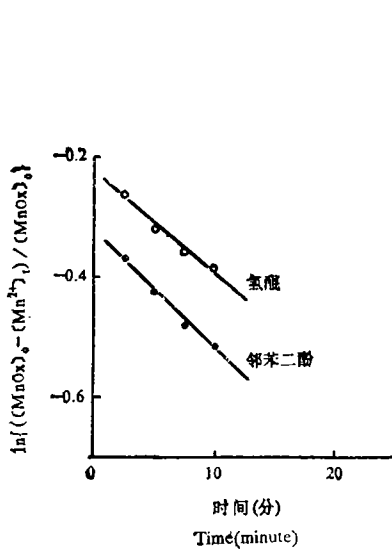


图 1 砖红壤与氢醌和邻苯二酚分别作用后还原溶解 Mn^{2+} 对一级动力学方程的拟合
Fig. 1 Fitting of reducing dissolved Mn^{2+} in latosol after reaction with catechol or hydroquinone to the first-order kinetic equation

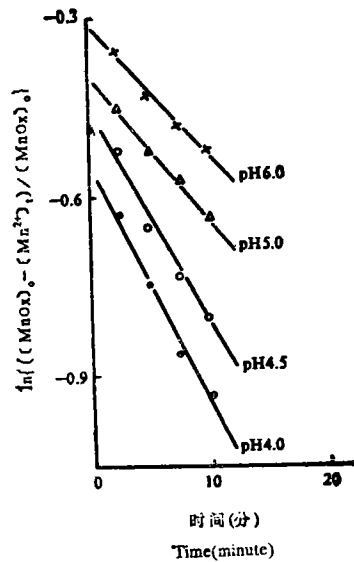


图 2 砖红壤与邻苯二酚在不同 pH 下作用后还原溶解 Mn^{2+} 对一级动力学方程的拟合
Fig. 2 Fitting of reducing dissolved Mn^{2+} in latosol after reaction with catechol at different pH to the first-order kinetic equation

得。可以用下式表示 k 与 pH 之间的关系:

$$k = k'[\text{H}^+]^n \quad (3)$$

式中 k' 是与 pH 无关的常数, 将上式取对数, 则:

$$\log k = \log k' - n\text{pH} \quad (4)$$

如果 n 为固定值, 则理论上认为 $\log k$ 对 pH 作图应为一直线, 直线斜率即为反应对 $[\text{H}^+]$ 的级数。

图 2 是砖红壤与邻苯二酚在不同 pH 下作用后还原溶解 Mn^{2+} 对一级方程的拟合, 根据式(2), 由直线斜率可求得 k 值(表 4), 可见随 pH 降低氧化锰还原溶解速率增加。图 3 显示了 $\log k$ 与 pH 之间的直线关系, 从其斜率求得 $\text{pH} 4-6$ 范围内, 还原溶解对 $[\text{H}^+]$ 的级数为 0.16。用同样方法研究了 pH 对红壤中氧化锰还原溶解速率的影响, 其表现速率常数(表 4)的变化趋势与砖红壤一致, 根据式(4)求得的 n 值也为 0.16, 似乎可以推测这两种土壤中可还原的氧化锰类型比较相近。

(三) 氢醌的氧化反应动力学

氢醌与土壤中氧化锰作用后的氧化产物量以及反应后剩余氢醌和氧化产物的总量随时间的变化示于图 4, 从图中可以看出, 氧化产物对苯醌 $[\text{Q}]_t$ 的量随时间而迅速增加, 但溶液中反

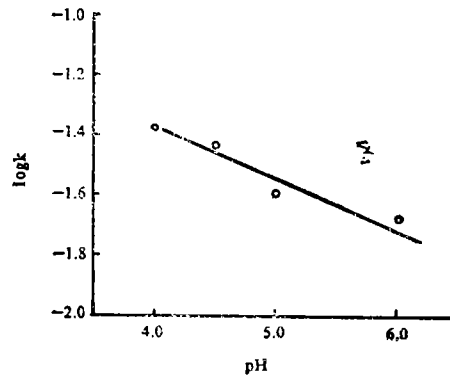


图 3 $\log k$ 与 pH 的相关性

Fig. 3 Relationship between $\log k$ and pH

表 4 不同 pH 时土壤中氧化锰还原溶解的表现速率常数

Table 4 Apparent rate constants of reductive dissolution of manganese oxides in soils at different pH

悬液 pH Suspension pH	邻苯二酚浓度 (mol/L) Concentration of catechol	砖红壤 Latosol		红壤 Red soil	
		$k(\text{min}^{-1})$	$\log k$	$k(\text{min}^{-1})$	$\log k$
4.0	1×10^{-2}	4.2×10^{-2}	-1.38	2.82×10^{-2}	-1.55
4.5	1×10^{-2}	3.7×10^{-2}	-1.43	2.54×10^{-2}	-1.60
5.0	1×10^{-2}	2.5×10^{-2}	-1.6	2.26×10^{-2}	-1.65
5.5	1×10^{-2}	—	—	1.60×10^{-2}	-1.80
6.0	1×10^{-2}	2.1×10^{-2}	-1.68	—	—

应物和产物总量 $[\text{H}_2\text{Q}]_{t,\text{总}}$ 却随时间而减小, 说明氢醌除与土壤中氧化锰等发生氧化作用外, 还可与土壤发生诸如吸附等的其它作用。图上两种土壤的结果表明, $[\text{H}_2\text{Q}]_{t,\text{总}}$ 的变化与时间 t (分) 呈直线相关, 可用下式表示:

$$[\text{H}_2\text{Q}]_{t,\text{总}} = [\text{H}_2\text{Q}]_0 + Rt \quad (5)$$

式中 $[\text{H}_2\text{Q}]_0$ 代表氢醌的初始总量, R 代表总量随时间的变化速率。根据图中的结果, 可以求得氢醌与红壤和砖红壤作用的 R 值分别为 $7.4 \times 10^{-6} \text{mol/L} \cdot \text{min}$ 和 $8.1 \times 10^{-6} \text{mol/L} \cdot \text{min}$ 。在考虑氢醌的氧化反应动力学时, 可以忽略较氧化还原作用小得多的吸附等作用的影响, 而假定氢醌的总量不随时间而变化。在这种假设条件下, 图 5 是对一级动力学

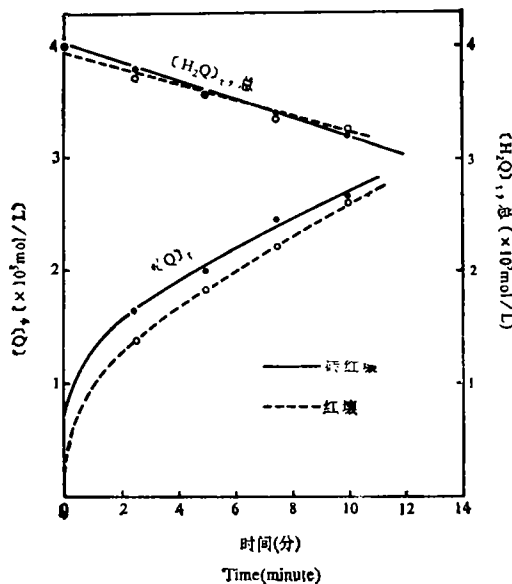


图 4 氢醌与土壤作用后有机反应物和产物随时间的变化

Fig. 4 Curves of reactant and product changes with time after reaction of hydroquinone with soils

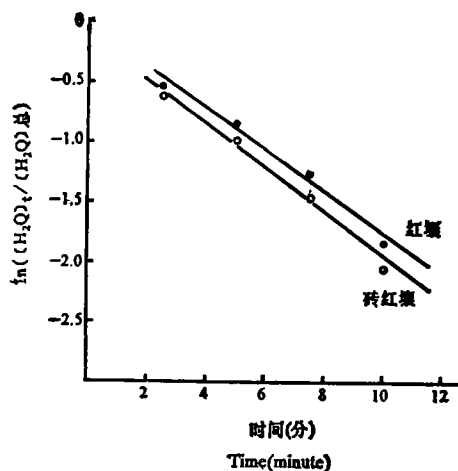


图 5 氢醌氧化对一级动力学方程的拟合

Fig. 5 Fitting of oxidation of hydroquinone to the first-order kinetic equation

方程的拟合结果,说明氢醌的最初氧化速率也符合一级反应动力学方程(假一级反应),即 $\ln([H_2Q]_t/[H_2Q]_0)$ 与 t (分)呈直线相关,可表示为:

$$\ln([H_2Q]_t/[H_2Q]_0) = k_{\text{氧化}}t \quad (6)$$

式中 $[H_2Q]_t$ 是 t 时刻氢醌的浓度,将上式求导得:

$$-d[H_2Q]_t/dt = d[Q]_t/dt = k_{\text{氧化}}[H_2Q]_t \quad (7)$$

式中 $[Q]_t$ 是 t 时刻产物对苯醌的浓度。 $k_{\text{氧化}}$ 是氢醌氧化的表观速率常数,从图 5 中求得氢醌与红壤和砖红壤作用的表观速率常数分别为 0.19/min 和 0.17/min。事实上,氢醌在土壤中除了与氧化锰之间发生氧化还原反应外,还有另外的作用,所以,氢醌浓度随时间变化的总速率方程可表示如下:

$$-d[H_2Q]_t/dt = k_{\text{氧化}}[H_2Q]_t + R \quad (8)$$

方程式中等号右边的第一项是土壤中氧化锰氧化作用的贡献,第二项是吸附等其它作用的贡献。

参 考 文 献

1. 尹伊伟等,1987: 二氯联苯及三氯酚在虹鳟胚胎发育过程中积累与释放。中国环境科学,第 17 卷 5 期,5—8 页。
2. 刘志光,徐仁扣,1991: 几种有机化合物对土壤中铁与锰的氧化物还原和溶解作用。环境化学,第 10 卷 5 期,43—50 页。
3. 邢其毅,徐瑞秋,周政,1983: 基础有机化学,上册,671—675 页,高等教育出版社。
4. 徐仁扣,刘志光,1992: 用紫外光谱研究两种酚类化合物与土壤的作用,中国土壤学会青年工作委员会编,土壤资源的特性与利用。194—199 页,北京农业大学出版社。
5. 徐仁扣,刘志光,1992: 甲醛脲比色法测定土壤中 Mn^{2+} 时干扰的消除。土壤,第 24 卷 6 期,321—323 页。

6. 黄益明, 1992: 土壤化学。11—18 页, 科学出版社。
7. 彭永康等, 1990: 苯酚对蔬菜幼苗生长及氧化酶同工酶的影响。环境科学学报, 第 10 卷 4 期, 501—503 页。
8. Shindo, H., 1992: Relative effectiveness of short-range ordered Mn(IV), Fe(III), Al, and Si oxides in the synthesis of humic acids from phenolic compounds. *Soil Science and Plant Nutrition*, 38: 459—465.
9. Stone, A. T. and Morgan, J. J., 1984: Reduction and dissolution of manganese (III) and Manganese (IV) oxides by organics: 2. Survey of the reactivity of organics. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 617—624.
10. Stone, A. T., 1987: Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 21:979—989.
11. Wang, T. S. C., et al., 1967: Soil phenolic acids as plant growth inhibitors. *Soil Sci.*, 103:239 -246.

OXIDATIVE DEGRADATION OF PHENOLIC COMPOUNDS BY MANGANESE OXIDES IN SOILS

Xu Renkou and Liu Zhiguang

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, 210008*)

Summary

Oxidative degradation of 10 phenolic compounds by manganese oxides in latosol and red soil and the kinetics of redox reaction between manganese oxides in soils and phenolic compounds were studied. The reactivity of phenolic compounds with manganese oxides in soils depended on their nature and structure and increased with decreasing pH. Both reductive dissolution of manganese oxides in soils by phenolic compounds and oxidation of hydroquinone by manganese oxides in soils followed the kinetic equation of the first order reaction. The order of the reaction of reductive dissolution of manganese oxides in soils with respect to $[H^+]$ was 0.16. Besides oxidation by manganese oxides in soils, hydroquinone was possibly adsorbed by soils and so on, and total reaction rate of hydroquinone was composed of two terms, i.e. the oxidative rate and other reaction rate.

Key words Manganese oxides, Phenolic compounds, Oxidative degradation, Kinetics