

王鸿显,曹文,朱星儿. 新型氮肥对土壤中有机污染物降解的影响[J]. 江苏农业科学,2013,41(10):292-294.

新型氮肥对土壤中有机污染物降解的影响

王鸿显¹, 曹文², 朱星儿¹

(1. 南通大学化学化工学院, 江苏南通 226019; 2. 南通大学图书馆, 江苏南通 226019)

摘要:采用生物试验棚土培试验方法,研究土壤中施入新型氮肥(过碳酰胺)后对聚氧化乙烯月桂醚(Brij35)和五氯苯酚钠(PCP-Na)降解率的影响。结果表明:新型氮肥对土壤中 Brij35 和 PCP-Na 具有不同的降解作用,并且降解时间越长,新型氮肥对 Brij35 和 PCP-Na 的降解率也越高。70 d 后,土样中 Brij35 和 PCP-Na 降解率分别为 90%、50%,说明在相同试验条件下,新型氮肥对 Brij35 的降解率更高。加入 Fe^{3+} 后,PCP-Na 的降解率明显提高, Fe^{3+} 对 PCP-Na 的降解有催化作用。碱性土壤中的降解率高于酸性土壤。

关键词:新型氮肥(过碳酰胺);聚氧化乙烯月桂醚;五氯苯酚钠;降解率

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)10-0292-03

土壤是各种污染物的“宿营地”,世界上 90% 的污染物都滞留在土壤内,并且通过生物的新陈代谢直接影响农作物的生长和产品质量,并通过食物链进一步传播,间接危及人体健康^[1]。了解土壤污染物的来源、污染特点及对人类健康产生的威胁,研究防范措施,以避免因土壤污染对人类带来侵害是社会关注的热点。我国工业快速发展和城镇建设速度的加快、工业生产废水和城市污水的排放、农业生产过程中农药的大量使用等,不同程度地对土壤产生了污染,治理土壤污染就成了环境保护和提高农作物产品质量的重要研究课题^[2-3]。关于土壤污染的治理研究国内外已有不少报道,归纳起来可

分为异位修复和原位修复 2 种方法,这 2 种修复方法操作复杂,工作量大,成本高,在实际应用过程中受到限制^[4-5]。有报道利用施加磷肥的方法修复重金属污染的土壤,取得了较好的效果^[6],但对修复有机污染几乎没有作用。有机污染种类多,治理难度大,且有些有机物污染是持久性的^[7],寻找一种既能降解土壤中有机污染物,又能改良土壤且易于推广使用的简单方法,是人们的共同愿望。本研究采用的方法就是在土壤中施用新型氮肥(过碳酰胺)的方法,研究有机物的降解率,并取得了比较令人满意的结果。过碳酰胺是一种精细化工产品,分子式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$,在工业、农业、水产养殖、医疗卫生等方面有很广泛的应用。过碳酰胺易溶于水,在水中分解使溶液显中性并释放出氧原子,具有很好的氧化性,氧化降解土壤中的有机污染物显示出了独特的优越性。已有研究报道^[8-11],过碳酰胺作为新型氮肥既能降解有机污染物,也能很好地促进农作物生长,还能使土壤得到改良。但在试验棚中自然通风的条件下使用过碳酰胺降解土壤中的有机

收稿日期:2013-03-26

作者简介:王鸿显(1956—),男,河南商丘人,教授,硕士生导师,从事无机精细化工和过氧化物研究。E-mail: wanghx8696@ntu.edu.cn。

通信作者:曹文,硕士,讲师,从事地理信息和土壤污染调查研究。E-mail: caowenrs@ntu.edu.cn。

[14] NY 525—2002 有机肥料标准[S].

[15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000.

[16] 宋琳,何启伟. 现代蔬菜育苗[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,1994:38-44.

[17] Shrestha K, Adetutu E M, Shrestha P, et al. Comparison of microbially enhanced compost extracts produced from composted cattle rumen content material and from commercially available inocula[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 7994-8002.

[18] Adegunloye D V, Adetuyi F C, Akinyosoye F A, et al. Microbial analysis of compost using cowdung as booster[J]. Pakistan Journal Nutrition, 2007, 6: 506-510.

[19] Garcia C, Hernandez T, Costa F. Study on water extract of sewage sludge composts[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1991, 37: 399-408.

[20] Okur N. Response of soil biological and biochemical activity to salination[J]. Journal of Agricultural Faculty of Ege University, 2002, 39: 87-93.

[21] Pant A P, Radovich T K, Hue N V, et al. Vermicompost extracts

influence growth, mineral nutrients, phytonutrients and antioxidant activity in pak choi (*Brassica rapa* cv. Bonsai, Chinensis group) grown under vermicompost and chemical fertilizer[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009, 89: 2383-2392.

[22] 徐大兵,王秋君,沈其荣,等. 猪粪堆肥提取液对棉花生长和养分代谢的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7): 1239-1246.

[23] Garcia M I, Cruz S F, Saavedra A L, et al. Extraction of auxin-like substances from compost[J]. Crop Research, 2002, 24: 323-327.

[24] 李泉. 不同肥源有机肥的特点及利用[J]. 种业导刊, 2010(11): 30-32.

[25] 刘艳鹏,余宏军,蒋卫杰,等. 不同有机肥种类对无土栽培番茄生长及品质的影响[J]. 北方园艺, 2007(7): 1-3.

[26] 罗佳,蒋小芳,孟琳,等. 不同堆肥原料的有机无机复合肥对油菜生长及土壤供氮特性的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(1): 97-106.

[27] Moller K, Stinner W, Deuker A, et al. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on nitrogen cycle and crop yield in mixed organic dairy farming system[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2008, 82: 209-232.

污染物和加入 Fe^{3+} 降解持久性有机污染物的研究鲜见报道,因此研究过碳酰胺在自然条件下对土壤中有机污染物的降解效果具有很好的社会效益和应用前景。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器和试剂 UV-6100S 型紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);RE-2000B 型旋转蒸发器(上海耀裕仪器设备有限公司);SHY-2AS 水浴恒温振荡器(上海知楚仪器有限公司);SHB-D(Ⅲ)不锈钢型真空泵(河南宇科自动化仪器仪表设备有限公司);SJB-S 450 电动搅拌机(上海世赫机电设备有限公司);DS-8510DTH 超声波分散仪(上海生析超声仪器有限公司);SHA-CA 恒温振荡器(江苏常州菲普试验仪器厂)。

过碳酰胺(自制);聚氧化乙烯月桂醚(Brij35,分析纯,上海鳌裸实业有限公司);五氯苯酚钠(PCP-Na,分析纯,上海顺强生物科技有限公司);丙酮、1,2-二氯乙烷(分析纯,广东省汕头市西陇化工厂); I_2 、KI(分析纯,天津金汇太亚化学试剂有限公司)。

1.1.2 试验土壤样品 采集于江苏省南通市通州区先锋镇麦田基地,将采集到的土壤自然干燥后,研磨成粉状过 80 目筛,经分析不含试验所测定的表面活性剂和卤代烃成分,土样 pH 值为 6.68,阳离子交换量 4.35 cmol/kg、有机质含量 17.28 g/kg、含氮量 0.106%、含磷量 0.021%。

1.1.3 供试肥料过碳酰胺的制备 应用湿法工艺制备过碳酰胺^[8],即采用 30% 双氧水与饱和的尿素溶液反应,添加稳定剂 1.5% (相对于 30% 过氧化氢溶液),反应温度控制为 $(10 \pm 1)^\circ\text{C}$,反应 50 min 后减压过滤、真空干燥得到产品过碳酰胺,母液循环使用。

1.2 污染土壤样品的制备和降解试验

称取 30 g 已过 80 目筛的麦田基地土样,放入 250 mL 烧瓶中,准确加入 6 mL 4 g/L Brij35、5 g/L 过碳酰胺并搅拌均匀,调节土壤 pH 值近中性。同样方法制备五氯苯酚钠土壤污染样品(五氯苯酚钠土壤样品使用 500 mL 烧瓶盛放),使污染土壤样品中表面活性剂 Brij35、PCP-Na、过碳酰胺氮肥含量分别达到 0.8、0.6、1 g/kg。为了使试验的重现性和数据的准确性更好,做空白试验和 4 个重复。为使试验更有实际意义,把加塞的烧瓶放置在室外避光、自然通风的生物试验大棚中,使样品的温度变化和自然环境一致,每天注意观察并适时补充水分使土壤保持一定的湿度。分别在放置降解后 10、20、30、40、50、60、70 d 取样测定土壤中有机污染物的残留量,计算降解率。

1.3 土壤中有机成分的提取和测定

1.3.1 Brij35 的提取和测定 取出在生物试验棚中放置一定时间盛有土样的烧瓶,加入 40 mL 蒸馏水,在电动搅拌机上快速搅拌 30 min,然后在超声波分散仪中恒温 30°C 超声振荡 20 min,把泥水混合物转入布氏漏斗,使用真空泵减压抽滤,使用 10 mL/次蒸馏水洗涤土样 3 次并抽滤,合并滤液后加入 25 mL 丙酮和 1,2-二氯乙烷混合液(体积比 1:2),超声振荡 30 min,使用分液漏斗分离出有机相。同样方法再连续 2 次使用 20 mL 丙酮和 1,2-二氯乙烷混合液萃取水溶液中的

Brij35,然后把分离出的萃取液合并,转入旋转蒸发仪,控温蒸出有机混合萃取液,用蒸馏水将剩余物洗入容量瓶后定容。吸取 10 mL 溶液,加入 0.3 mL $\text{KI}-\text{I}_2$ 显色剂摇匀,避光显色反应 150 min,以试剂空白作参比液,使用紫外可见分光光度计在 500 nm 处测定^[12],计算出土壤中表面活性剂的残留量。通过多次试验证明,上述方法可使土壤中表面活性剂的回收率达到 95%。

1.3.2 PCP-Na 的提取和测定 在盛有土样的烧瓶中加入 250 mL 蒸馏水,用 6 mol/L NaOH 调节混合溶液的 pH 值至 12。将烧瓶放入振荡器中,以 300 r/min 转速振荡 40 min,然后超声波振荡 20 min,静置后倾出上层清液。使用同样的方法,每次用 pH 值为 12 的水溶液 50 mL 再连续 2 次振荡溶解土样中的 PCP-Na,对剩余的土液混合物减压抽滤,并用 10 mL pH 值为 12 的溶液洗涤 2 次。把每次分离出来的溶液合并后过滤净化,转入 500 mL 容量瓶中定容。用紫外可见分光光度计,以试剂空白为参比,在 320 nm 处测定 PCP-Na 的吸光度^[13],计算土样中 PCP-Na 的残留量,确定其降解率。

2 结果与分析

2.1 土样放置时间对降解率的影响

过碳酰胺在土壤中分解释放出氧或氧原子,这是一个缓慢的过程,主要是由过氧化氢性质决定的,过氧化氢相对稳定,在没有催化剂的情况下,分解相对缓慢,所以降解土壤中有机物也是一个比较缓慢的过程。从图 1、图 2 可以看出,过碳酰胺对土壤中的 2 种有机物都有降解作用,前 30 d 降解速率比较快,随着时间的延长,降解率的增加比较平缓,其原因是开始过氧化氢浓度比较大,分解放出的氧化剂(氧气或原子氧)数量也多,氧化有机物的机会就多,降解率增加的速度也相应加快。另外,在试验考察的时间内,过碳酰胺对 Brij35 降解率可达到 90% 以上,降解效果比较好;但对 PCP-Na 的降解率约为 50%,相对偏低。可能是因为 PCP-Na 是持久性有机污染物(POPs),性质稳定,发生氧化反应的活化能大,PCP-Na 和氧化剂反应的速率减慢。而过氧化氢分解产生的氧原子寿命短,在反应速率减慢的情况下,不能有效利用,致使氧化剂自动损失,有机物的降解率就会降低。

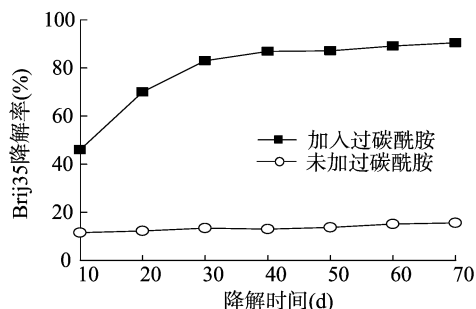


图1 过碳酰胺对土壤中 Brij35 的降解率

2.2 Fe^{3+} 对 PCP-Na 降解率的影响

为了提高 PCP-Na 的降解率,在制备污染土样时加入少量 Fe^{3+} 溶液,使 Fe^{3+} 在土壤样品中的浓度为 0.5 mmol/kg,其降解试验结果如图 3。从图 3 可以发现,PCP-Na 的降解率显著提高了,所用的时间也缩短了。这是因为 Fe^{3+} 是过碳酰胺中过氧化氢分解的催化剂,加快了过氧化氢的分解,能使土

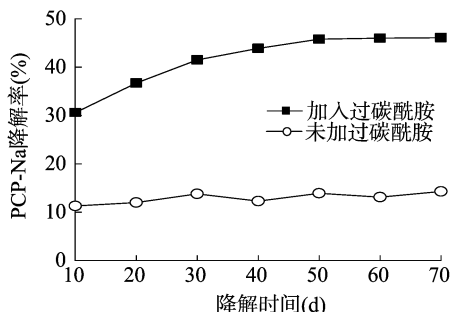
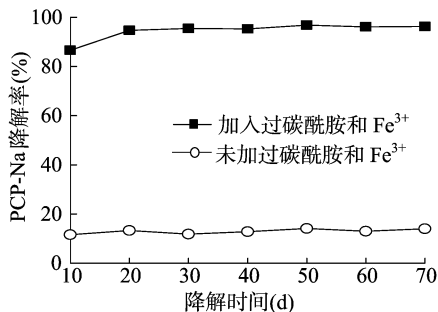


图2 过碳酰胺对土壤中 PCP-Na 的降解率

图3 Fe^{3+} 和过碳酰胺对土壤中 PCP-Na 降解率的影响

壤中氧化剂在比较短的时间内具有比较高的浓度,加快了 PCP-Na 的降解反应。同时,降解过程中产生的 Fe^{2+} 还能部分和过氧化氢作用生成氧化能力极强的 $\text{OH} \cdot$ 自由基^[14]: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH} \cdot$, $\text{OH} \cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ ($\varphi^0 = 2.8 \text{ V}$)。OH· 的强氧化作用,进一步提高了 PCP-Na 的降解率。

由综合作用的结果可知,五氯酚钠的最终降解率达到 95% 以上。 Fe^{3+} 留在土壤中形成氧化物,具有一定的表面活性,对有毒、有害的无机污染物具有较好的净化功能,对有机污染也具有降解作用,起到了修复土壤的作用^[15]。

2.3 土壤 pH 值对降解率的影响

过氧化氢在不同 pH 值溶液中的稳定性是不同的,碱性环境中稳定性会降低^[16]。过碳酰胺中的过氧化氢在酸碱性不同的土壤中分解速率也会不同,释放出的氧化剂(氧气或原子氧)浓度也会有变化,对土壤中有机物降解率会有一定的影响。为了研究过碳酰胺在不同 pH 值的土壤中对有机污染物降解率的影响,在制备污染土样时,保持其他条件不变,改变土壤的 pH 值,使土壤的 pH 值保持在 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 进行降解试验,结果如图 4 所示。从图 4 可知,在降解 20 d 的时间内,碱性土壤中有机物的降解速率较快。因为过氧化氢在碱性土壤中的稳定性降低,分解速率加快,降解有机污染物的速率也相应加快。由此说明,碱性或偏碱性土壤中施入过碳酰胺对有机污染物的降解效果比酸性土壤好。

3 结论

作为新型氮肥施入土壤,过碳酰胺对表面活性剂 Brij35 和 PCP-Na 在一定时间内有较好的降解作用,降解速率在初始阶段比较快,30 d 后趋于平缓;同样条件下,对 Brij35 的降解率比 PCP-Na 高很多,对 Brij35 的降解率可达 90% 以上。

少量 Fe^{3+} 和过碳酰胺同时施入土壤中能显著提高持久性有机污染物 PCP-Na 的降解率,而且 Fe^{3+} 对土壤还具有净

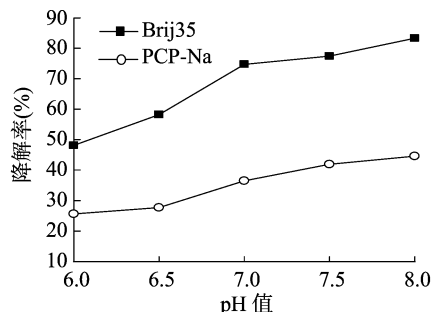


图4 不同 pH 值过碳酰胺对 Brij35 和 PCP-Na 降解率的影响

化功能和修复作用。

土壤的酸碱性对过碳酰胺降解有机污染物有一定的影响,碱性土壤中的降解效果比酸性土壤好,但土壤 pH 值的影响并不是主要因素,因为很多土壤的 pH 值接近中性,大幅改变土壤 pH 值的情况很少,所以这方面的影响因素就很弱。

过碳酰胺既是土壤中有有机污染物降解的新型氮肥,又是优良的土质改良剂,可对根部进行供氧及施加氮肥^[10],在国外已得到广泛的应用,在国内散见于研究报道,对过碳酰胺的开发应用具有很好的经济效益和广阔的市场前景。

参考文献:

- [1] 李仲华. 试述土壤污染对人类健康的侵害[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(7): 192-194.
- [2] 孙铁晰, 李培军, 周启星. 土壤污染形成机理与修复技术[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 1-6.
- [3] 李静, 莫大伦. 我国土壤污染研究的现状与展望[J]. 广州环境科学, 2001, 16(3): 9-12.
- [4] 武丽, 戴万宏. 土壤污染现状与修复对策初探[J]. 亚热带水土保持, 2008, 20(2): 25-27.
- [5] 李永涛, 吴启堂. 土壤污染治理方法研究[J]. 农业环境保护, 1997, 16(3): 118-122, 144.
- [6] 王碧, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1189-1194.
- [7] 戴天有, 曾燕君, 魏复盛, 等. 持久性有机污染物[J]. 干旱环境监测, 2003, 17(3): 160-165, 176.
- [8] 赵红坤, 王鸿显, 孔青萍, 等. 过碳酰胺的制备、应用及发展前景[J]. 山东化工, 1999(5): 29-31.
- [9] 钟宁, 曾清如, 李顺兴, 等. 过碳酰胺对土壤中非离子表面活性剂的修复研究[J]. 土壤, 2009, 41(6): 947-951.
- [10] Bryce J H, Focht D D, Stolzy L H. Soil aeration and plant growth response to urea peroxide fertilization[J]. Soil Science, 1982, 134(3): 111-116.
- [11] Frankenberger W T. Factors affecting the fate of urea peroxide added to soil[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1997, 59(1): 50-57.
- [12] 杨建成, 曾清如, 杨海君, 等. 几种聚氧乙烯型非离子表面活性剂的分光光度法测定及其应用[J]. 分析化学, 2006, 34(5): 642-646.
- [13] 陈强, 李登煜, 张小平, 等. 土壤中 PCP-Na 紫外光度分析前处理条件的研究[J]. 四川农业大学学报, 2002, 20(2): 110-112.
- [14] 戴友芝, 吴兰艳, 田凯勋, 等. 超声波/零价铁体系降解五氯酚的机理[J]. 环境科学学报, 2008, 28(2): 331-336.
- [15] 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 铁锰氧化物在污染土壤修复中的作用[J]. 地球科学进展, 2002, 17(4): 557-564.
- [16] 钟宁, 曾清如, 廖柏寒, 等. 过碳酰胺在酸碱性土壤中的转化特征[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 716-721.