

土壤中偏二甲肼的吸附及降解规律研究

贾 瑛¹, 许国根¹, 徐 勤², 吴婉娥¹

(1. 第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025; 2. 第二炮兵指挥学院, 湖北 武汉 430012)

摘要: 对偏二甲肼在红壤土和黄棕壤土中的吸附及降解进行了研究。通过对不同浓度的偏二甲肼在这两种土壤中的吸附的研究,用改进的平衡法给出了偏二甲肼在这两种土壤中的吸附等温线,得出了它们的吸附常数。通过对偏二甲肼降解产生的中间产物甲醛的初步研究,得到偏二甲肼在两种土壤中降解产生的甲醛浓度随时间的变化趋势,并对测得结果进行了讨论。

关键词: 偏二甲肼; 土壤; 吸附; 降解; 甲醛

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 0267(2001)06 - 0420 - 03

Adsorption and Decomposition of Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine (UDMH) in Soils

JIA Ying¹, XU Guo-gen¹, XU Qin², WU Wan-e¹

(1. The Second Artillery Engineering College Section 205, Xi'an 710025 China; 2. The Second Artillery Command College, Wuhan 430012 China)

Abstract: Adsorption and decomposition of unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) in red soil and yellow - brown soil are performed in the present study. The adsorption curves and adsorption isotherms of UDMH in the two soils are obtained using an improved equilibrium method, and the adsorption coefficients were calculated, through the studies of the adsorption of UDMH in different concentrations. It has been found that formaldehyde was a degradation product of UDMH in the two soils and obtained the changing trends with time for the formaldehyde.

Keywords: UDMH; soil; adsorption; decomposition; formaldehyde

偏二甲肼是世界各国常用的一种液体推进剂,它具有很大的燃烧热、高比冲、高密度冲量,因而被广泛地应用于战略、战术导弹、人造卫星的运载火箭之中。

偏二甲肼是一种易燃、易挥发、具有类似于氨的强烈鱼腥味的无色透明有毒液体,按化学品的毒性分级标准,它属于三级中等毒物,具有“三致”效应。偏二甲肼可以通过生产、运输、使用,以及火箭发射时的爆炸等过程所产生的废液、废水进入环境,对环境产生不可估量的损失。偏二甲肼进入土壤后,直接污染土壤,也可以通过土壤中的空气和水间接污染土壤。受到污染后,土壤中的微生物生长繁殖、微量元素含量、土壤的肥力及土壤的酸碱度都会受到影响,导致植物的生态系统发生改变。

1 实验

1.1 仪器及材料

收稿日期:2001 - 01 - 16

作者简介:贾 瑛(1968—),女,第二炮兵工程学院 205 室教员,硕士,讲师。

1.1.1 仪器 103 气相色谱仪(上海分析仪器厂); 751W 分光光度计(上海分析仪器厂); Sartus 电子天平(西德); PXJ - 1 离子酸度计(江苏电分析厂)等。

1.1.2 试剂 偏二甲肼(军用级,纯度用气相色谱仪测定);偏脞(色谱纯);氨基亚铁氰化钠,参照文献[2]自制;标准 pH 缓冲溶液;其它化学试剂均为 AR 级。

1.1.3 土样的采集和制备 土壤样品分别采集于西北地区的黄棕壤土和南方地区的红壤土,除去大块的砂粒、砾石等杂物后,室温晾干,碾碎,过 130 目筛,储于广口瓶备用。

1.2 实验步骤

1.2.1 土壤性质测定

采用标准方法^[3],分别测定加入偏二甲肼前后土壤的性质参数,包括土壤水分、活性有机质、pH 值、密度、质地等的变化。

1.2.2 吸附实验

本实验采用平衡法测定吸附等温线。

用自制取样器钻取 0—20 cm 表层土壤,空气中晾干后,碾碎,过 130 目筛。用此土样 0.5—1.9 g 和一定浓度的偏二甲肼(5%、10%、49.90%)按一定的配

比值组成试样,放入 100 mL 锥形瓶中,在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下加塞振荡 24 h 左右,以保证达到吸附平衡(预试验表明振荡 24 h 已足够)。

振荡结束后,将混浊液转移入离心管,在离心机上以 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5—10 min,用微量注射器取 20 μL 上清液,用分光光度法^[2]测定偏二甲胂含量,最后按下式计算出土壤对偏二甲胂的吸附量 C_s 。

$$C_s = (C_0 - C_{eq}) V / W \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_{eq} 分别为液相中偏二甲胂的初始浓度和平衡浓度; V 为液相体积, L; W 为所加土壤重量, g。

1.2.3 土壤中偏二甲胂的降解产物—甲醛的测定

在测定吸附等温线的同时,采用乙酰丙酮分光光度法^[2]测定液相中偏二甲胂降解的中间产物甲醛的含量,以了解中间产物在吸附降解过程中的变化情况。

表 1 土壤基本性质对比

Table1 The comparing of main properties of the studied soils

项目	黄棕壤土		红壤土	
	加偏二甲胂前	偏二甲胂降解后	加偏二甲胂前	偏二甲胂降解后
土壤质地	中壤土	中壤土	砂壤土	中壤土
土壤 pH 值	7.80	8.22	6.38	6.76
土壤水分	烘干基%	3.535	4.255	4.077
	风干基%	3.415	3.417	3.917
土壤活性有机质/%	2.089	2.305	0.953	1.176
土壤密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.860 6	0.871 9	0.908 3	0.911 6

由于本身的毒性,偏二甲胂进入土壤后,浓度高时可以直接使土壤环境中的植物死亡,较低浓度时则可与氧化分解产物一起通过植物根系进入植物,并通过食物链作用进入人体或动物,使人体或动物受害。所以说,土壤对偏二甲胂的吸附量越大,其对土壤环境危害也越大。

2.2 吸附等温线形式的确立

描述化学物质在土壤系统中吸附过程主要有平衡吸附和动态吸附,平衡吸附经常被采用。描述平衡吸附的最常用的公式是 Freundlich 等温式、Langmuir 等温式。

(1) Freundlich 等温式一般形式表示为:

$$C_s = K_d \times C_{eq}^{1/n}$$

式中: K_d 为常数,即吸附常数; $1/n$ 表示吸附的非线性程度。

一般情况下, $1/n$ 等于 1 或小于 1,即通常 C_s 与 C_{eq} 呈非线性关系,只有在水相中化学物质浓度很低(低于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或低于水溶解度 1/2 时, $1/n$ 近似等于 1,两相浓度呈线性关系,式中 K_d 反映了化学

2 结果与讨论

2.1 偏二甲胂对土壤性质的影响

从实验结果(表 1)可看出偏二甲胂对土壤性质的影响是相当大的:在一般条件,使 pH 值明显增大,土壤密度和活性有机质含量也增大,它可使酸性土变为中性,碱性土壤碱度加大。如果进入土壤中的偏二甲胂含量增大,将使土壤逐渐盐碱化,从而丧失肥力,甚至出现土壤中植物不再生长的情况。以前曾经发生过多次此类环境事故,特别在发射失败的情况下尤为危险。这种情况显然是由于偏二甲胂的弱碱性造成的。而密度和活性有机质的变化可能是偏二甲胂及其降解产物进入土壤中,附着在土壤的胶体上,填补了土壤之间的空隙,使其密度增大,同时也增加了土壤的含碳量和活性有机质的含量。

物质对土壤粒子亲和力的大小。

(2) Langmuir 等温式一般表示为:

$$C_{eq} / C_s = 1 / (KB) + C_{eq} / B$$

式中: B 为最大吸附量, K 为系数。

按上述 2 种等温方程式计算出偏二甲胂的吸附常数和相关系数见表 2。

计算结果表明, Freundlich 等温式与 Langmuir 等温式均可表达偏二甲胂在土壤中的吸附行为,但计算出的相关系数 Langmuir 等温式略好于 Freundlich 等温式。

各样品的吸附等温线见图 1。

从图 1 可看出 1 号样品,由于比表面积较大,又显弱酸性,对偏二甲胂的吸附中存在较强的化学吸附力,物理和化学吸附的综合结果使其显示出不同一般的吸附等温线。

从 2—6 号样品的吸附等温线可看出,它们的吸附均以物理吸附为占优,这是因为 4—6 号样是弱碱性的黄棕壤土,对同样显弱碱性的偏二甲胂显然化学吸附要弱,以物理吸附为主;而 2、3 号虽是酸性土样,

表2 不同等温式计算出的UDMH吸附常数和相关系数

Table 2 Adsorption constant and correlation coefficients of UDMH in differ isothermal equilibrium

土壤	配比 (UDMH:土)	序号	Freundlich 等温式			Langmuir 等温式		
			K_d	$1/n$	r	$1/KB$	$1/B$	r
红壤土	5:1	1	23.238 8	0.668 7	0.984 5	0.707 0	0.001 6	0.982 1
	10:1	2	44.025 1	0.917 8	0.958 4	0.268 6	0.000 8	0.984 6
	15:1	3	115.717 8	0.824 6	0.955 1	0.154 1	0.002 1	0.988 4
黄棕壤土	5:1	4	24.819 9	0.971 81	0.966 0	0.217 1	0.000 2	0.979 8
	10:1	5	100.971 8	0.827 6	0.970 5	0.124	0.001 5	0.995 2
	15:1	6	188.538 5	0.753 9	0.947 8	0.099 3	0.002 4	0.984 8

图1 UDMH的平衡吸附等温线

Figure 1 The equilibrium adsorption curves of UDMH

但因偏二甲胂与土壤的配比较大,化学吸附大为减弱,从而使物理吸附占优。另外,2号和3号试样的单分子层吸附饱和溶液浓度(点A,B)大于4—6号试样。这是因为2号和3号土样的弱碱性决定的。同时又由于2号试样的UDMH与土壤的配比小于3号试样,即2号试样的单位溶液酸性土壤浓度大于3号试样,所以 $A > B$ 。而对于4—6号土样,因其化学吸附较少,吸附由物理吸附所决定,因而它们的单分子层吸附平衡溶液浓度差别不大。

2.3 土壤吸附系数

化学品在土壤之间的分配,不仅决定于它的理化性质,同时也决定于土壤本身的组成和性质,在环境化学的研究中,通常用与土壤性质无关的参数 $K_{oc}^{[4]}$ 来表示化学品的吸附情况。 K_{oc} 可被看做土壤或沉积物中单位重量有机碳所吸附的化学品量与化学品在单位体积溶液中的量达到平衡时的比值,即:

$$K_{oc} = \frac{9 + (\text{被吸附物量} / \text{有机碳量}(g))}{(\mu g \cdot mL^{-1} \text{溶液})}$$

K_{oc} 既可以进行实际测定得到,也可以通过其它方法估算出^[4]。一般的估算方法是利用它与正辛醇/水分配系数 K_{ow} ,溶解度 S 及水生生物富集因子BCF的相关性。Karichhoff^[4]曾建立了 K_{oc} 与 K_{ow} 的相关模式,即:

$$K_{oc} = 0.41 \times K_{ow}$$

利用此模式可计算偏二甲胂的 K_{oc} 为: $2.65 \times$

10^{-4} 。

2.4 偏二甲胂在土壤颗粒物上的吸附速率

从吸附等温线可看出,土壤对偏二甲胂的吸附过程由初始阶段的快速吸附和后续的慢速吸附两部分组成,前者历时约2—6h,在这期间,土壤胶体部位大部分迅速被偏二甲胂占据,吸附量增长甚快,后者土壤吸附量虽也随时间增加,但增值越来越小,6h后曲线趋于水平,吸附量接近最大者,也即吸附平衡时间约需6h。这说明土壤对偏二甲胂的吸附是一个复杂的过程,影响吸附的因素相互协同,导致吸附等温线不规则。

2.5 偏二甲胂的氧化降解

偏二甲胂是还原剂,进入土壤后,在土壤间隙中的空气、液相和固相中的一些氧化性物质(如颗粒氧化物)的作用下分解。它的分解是一个复杂的化学反应过程,产生的中间体和最终产物也是多样的,中间产物最主要的是甲醛、氰等一些含氮化合物^[2]。

甲醛在土壤中随偏二甲胂的分解而随时间变化的数据见图2。从图中可看出,土壤水相中甲醛浓度在出现一个较迅速的下降峰后,逐渐上升,最后趋近于一个恒定值。这是因为在低浓度下,由于偏二甲胂的量比较少,土壤吸附的量也比较少,则所分解产生的甲醛也少,随着偏二甲胂的分解,所产生的甲醛量逐渐增多,其量逐渐进入水相而使其浓度逐渐加大,

图2 10%UDMH降解产物甲醛的变化曲线

Figure 2 The curves of formaldehyde of degradation product of 10%UDMH

(下转第427页)