



Doctoral Thesis

Reductive transformation of nitroaromatic compounds under iron-reducing conditions

Author(s):

Gijsbertus Heijman, Cornelis

Publication Date:

1995

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001486566> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 11164

Reductive Transformation of Nitroaromatic Compounds under Iron-reducing Conditions

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

CORNELIS GIJSBERTUS HEIJMAN

M.S. Environmental Sciences
Agricultural University Wageningen (NL)
born August 22, 1966
Jutphaas (NL)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. René P. Schwarzenbach, examiner
Dr. Christof Holliger, co-examiner
Prof. Dr. Josef Zeyer, co-examiner

1995

Summary

Many soils, aquifers and sediments are contaminated with organic chemicals. Prominent contaminants include polychlorinated biphenyls (PCBs), chlorinated solvents and nitroaromatic compounds such as trinitrotoluene (TNT). Under anoxic conditions, some of these compounds may undergo reductive transformation, both by abiotic and biological processes. Since iron is abundant in subsurface environments, it is of great interest to know whether reductive transformations of organic pollutants can occur under conditions where iron reduction prevails. By using ten monosubstituted nitroaromatic compounds (NACs) exhibiting very different one-electron reduction potentials as model compounds, the potential of iron and iron-reducing bacteria in the reductive transformations of organic pollutants in anoxic environments was evaluated in laboratory batch and column experiments.

In batch experiments, it was found that material obtained from a dissimilatory iron-reducing enrichment culture rapidly and stoichiometrically reduced the NACs into the corresponding anilines. Increasing reactivity in a temperature range of 6-85°C indicated that Fe(II)-species formed during microbial dissimilatory Fe(III)-reduction were responsible for the rapid nitroreduction. The formed Fe(II) accumulated in a fine-grained black solid which was identified as poorly crystalline magnetite (Fe₃O₄) by X-ray diffraction. In batch reactors containing either magnetite formed by *Geobacter metallireducens* strain GS-15, a dissimilatory iron-reducing bacterium, or synthetic magnetite the NACs were also rapidly reduced. The reduction rates of the ten NACs differed only by about one order of magnitude, and there was only a weak correlation between the reduction rates and the one-electron reduction potential. Therefore, it was suggested that not the actual electron transfer but the formation of a precursor complex (e.g., the adsorption to a reactive Fe(II)-site) and/or the regeneration of the reactive sites were rate determining.

In laboratory columns filled with aquifer material, all NACs were reduced to the corresponding anilines. A gradual increase in temperature from 25°C to 65°C resulted in an increase in the reduction rate of about a factor of ten, indicating that the nitroreduction was an abiotic reaction. When a column was maintained at 65°C for a prolonged time period, or when a column was preheated at 70°C for 10 days a substantial decrease in reactivity was found. It is proposed that NAC reduction occurred primarily by a reaction with surface-bound iron species, which served as mediators for the transfer of electrons originating from microbial oxidation of organic material by iron-reducing bacteria. Addition of acetate to the influent increased the reduction rate. Electron balances showed that 80-90 % of the electrons were

transformed from acetate to the NACs. The omission of NACs resulted in an incomplete oxidation of acetate and showed a close interdependence of the abiotic and biotic process. Under all conditions, the NACs were reduced at very similar rates, indicating that the regeneration of the reactive sites was the rate-limiting process. The type of competition observed between the model NACs in experiments adding binary mixtures of NACs to the influent of the columns was very similar to the competition behaviour of the compounds for the reaction with Fe(II) adsorbed to iron-oxides surfaces such as magnetite. These results together with the results obtained with defined column systems containing iron hydroxide coated sand and the bacterium *G. metallireducens* supported the postulated mechanism.

Because iron oxides are abundant in subsurface environments, this study shows that it is likely that reduced iron species may play an important role in the reductive transformation of many organic compounds in the environment. Furthermore, the results demonstrated that the presence of reducible organic pollutants may significantly enhance the activity of iron-reducing bacteria in aquifers, in that the reduction of such compounds continuously regenerates easily available Fe(III)-species. Finally, this work shows that important information can be gathered on the type of the reducing agent and rate-limiting steps in environmental systems by studying relative rates of structurally-related compounds for which the one-electron reduction potential is well defined.

Zusammenfassung

In diesem Jahrhundert wurden und werden riesige Mengen neuer Chemikalien produziert. Während ihrer Herstellung, dem Verbrauch, und der Lagerung gelang(t)en einige dieser Chemikalien in die Umwelt. Bekannte Beispiele sind polychlorierte Biphenyle, chlorierte Lösungsmittel und Nitroaromaten (z.B. TNT). Unter sauerstofflosen Bedingungen, die zum Beispiel bei Sedimenten oder Grundwasserleitern vorkommen können, werden einige von diesen Substanzen reduktiv transformiert. Bei diesen Transformationen können Produkte entstehen, welche ökotoxikologisch bedenklicher sind als die Ausgangsstoffe. Da Eisenoxide in der Umwelt weit verbreitet sind, wäre es interessant zu wissen, ob Schadstoffe unter eisenreduzierenden Bedingungen reduktiv transformiert werden können. Mit Hilfe von zehn monosubstituierten Nitroaromaten, welche unterschiedliche Einelektronen-Reduktionspotentiale besitzen, wurde in Batch- und Kolonnenexperimenten unter sauerstofflosen Bedingungen untersucht, ob reduzierte Eisenphasen und eisenreduzierende Bakterien organische Schadstoffe reduktiv transformieren.

Batchversuche zeigten, dass Material von einer dissimilatorisch eisenreduzierenden Anreicherungskultur die Nitroaromaten rasch und stoichiometrisch zu den entsprechenden Anilinen reduzierten. Eine stetige Zunahme der Reaktivität in einem Temperaturintervall von 6-85°C wies auf eine abiotische Reaktion hin. Mikrobiell gebildetes Eisen(II) akkumulierte in einer schwarzen Festphase, welche mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen als Magnetit (Fe_3O_4) identifiziert wurde. Magnetit, gebildet durch die dissimilatorisch eisenreduzierende Reinkultur *Geobacter metallireducens* Stamm GS-15, oder synthetisches Magnetit reduzierten die Nitroaromaten ebenfalls rasch. Die Reduktionsraten für die zehn untersuchten Nitroaromaten zeigten nur einen Unterschied von einer Größenordnung, und es wurde nur eine schwache Korrelation zwischen den Reduktionsraten und den Einelektronen-Reduktionspotentialen gefunden. Dies wies darauf hin, dass nicht der aktuelle Elektronentransfer, sondern die Bildung eines Vorläuferkomplexes (z.B. die Adsorption an Fe(II)) und/oder die Regenerierung von reaktiven Fe(II)-Spezies geschwindigkeitsbestimmend waren.

In Laborkolonnen, die gefüllt waren mit Material eines Grundwasserleiters, wurden alle Nitroaromaten zu den entsprechenden Anilinen reduziert. Eine Erhöhung der Temperatur auf 65°C hatte eine enorme Beschleunigung der Nitroreduktion zur Folge, was auf eine abiotische Reaktion hinwies. Wurde eine Kolonne längere Zeit bei 65°C inkubiert oder vor der Inkubation bei 25°C während zehn Tagen auf 70°C erhitzt, konnte eine beträchtliche Abnahme der Reaktivität beobachtet werden. Es

wurde postuliert, dass eine enge Kopplung zwischen einer abiotischen Nitroaromatenreduktion und einer mikrobiellen Eisenreduktion existiert. Die Zugabe von Acetat zum Zulauf der Kolonnen erhöhte die Reaktionsraten. Eine Elektronenbilanz zeigte, dass 80-90% der Elektronen in den Reaktionsprodukten wiedergefunden wurden. Weglassen der Nitroaromaten aus dem Zulauf führte dazu, dass fast kein Acetat mehr oxidiert wurde, was auf eine gegenseitige Abhängigkeit der beiden Prozesse hinwies. Die zehn untersuchten Nitroaromaten wurden alle mit den gleichen Raten reduziert, was darauf hinwies, dass in diesem System die Regenerierung von reaktiven Spezies geschwindigkeitsbestimmend war. In Experimenten, in denen Gemische von Nitroaromaten durch die Kolonnen geleitet wurden, wurde eine starke Konkurrenz zwischen diesen Substanzen beobachtet. Diese Konkurrenz war derjenigen ähnlich, welche gefunden wurde für die Reduktion mit adsorbierten Fe(II) an Magnetit. All diese Ergebnisse zusammen mit Ergebnissen von Experimenten mit definierten Kolonnensystemen, die mit Eisenoxid-beschichtetem Sand und dem Bakterium *G. metallireducens* gefüllt waren, unterstützen den postulierten Mechanismus.

Da Eisenoxide in der Umwelt weit verbreitet sind, zeigt diese Arbeit, dass reduzierte Eisenphasen eine bedeutende Rolle spielen können in der reduktiven Transformation von organischen Schadstoffen in Umweltsystemen. Weiter wird gezeigt, dass die Anwesenheit von reduzierbaren organischen Schadstoffen wie Nitroaromaten die Aktivitäten der eisenreduzierenden Bakterien deutlich erhöhen kann, da das Fe(III), das durch die Nitroaromatenreduktion gebildet wird, eine für die Bakterien leicht verfügbare Form des Fe(III) ist. Zusätzlich zeigt diese Arbeit, dass wichtige Informationen über die Art des Reduktionsmittels und die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte gewonnen werden können, indem man von der Struktur her verwandte Substanzen, von denen die Einelektronen-Reduktionspotentiale gut definiert sind, untersucht.