

小分子有机碳对土壤中六氯苯厌氧降解及挥发的影响

刘翠英^{1,2}, 余贵芬^{1*}, 蒋新¹, 王涛^{1,2}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:采用密封培养瓶装置,研究了红壤性水稻土和乌栅土在添加乙酸、葡萄糖、柠檬酸时六氯苯(HCB)的厌氧降解行为,同时分析了土壤 pH 变化、碳源转化过程中甲烷和二氧化碳的释放及六氯苯的挥发.结果表明,8 周内红壤性水稻土中 HCB 减少了约 20%~44%,加入乙酸抑制 HCB 的降解,表明低 pH 条件不利于脱氯反应,加入葡萄糖和柠檬酸在前期抑制后期则促进 HCB 的降解;乌栅土中 HCB 减少了约 21%~23%,加入小分子有机质对其降解没有明显的效果;六氯苯降解的主要产物为五氯苯(PCB),最终检测到红壤性水稻土中 PCB 为 23~96 $\mu\text{g}/\text{kg}$,乌栅土中为 64~92 $\mu\text{g}/\text{kg}$;HCB 的降解与 CH_4 和 CO_2 的释放量在统计学上没有显著的相关性;2 种土壤中,外加小分子有机碳均减少了 HCB 的挥发作用,且红壤性水稻土中 HCB 的挥发比乌栅土中更强,表明土壤有机质是影响 HCB 挥发的重要因子.

关键词: HCB; 厌氧降解; 还原脱氯; PCB; 土壤; CH_4 ; CO_2

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1418-07

Effect of Low-Molecular-Weight Organic Carbon on Anaerobic Degradation and Volatilization of Hexachlorobenzene in Soils

LIU Cui-ying^{1,2}, YU Gui-fen¹, JIANG Xin¹, WANG Tao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Batch incubation experiments in aid of anaerobic incubation flask were conducted to study the anaerobic degradation and volatilization of hexachlorobenzene (HCB), the change of pH in soil, the emission of CH_4 and CO_2 , and the volatilization of HCB in the Hydragric Acrisol and Gleyi-Stagnic Anthrosol added with acetic acid, glucose and citric acid. Results showed that HCB was reduced by 20%-44% in Hydragric Acrisol during 8 weeks, and addition of acetic acid inhibited the dechlorination, indicating that dechlorination was impeded at low pH. Addition of glucose or citric acid decreased the dechlorination rate initially and then increased it. HCB was reduced by 21%-23% in Gleyi-Stagnic Anthrosol, and there was no obvious effect by adding low-molecular-weight organic carbon. The main product of HCB anaerobic dechlorination was pentachlorobenzene (PCB), which were 23-96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 64-92 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in Hydragric Acrisol and Gleyi-Stagnic Anthrosol respectively. Furthermore, the degradation of HCB had no statistically significant correlation with the productions of CH_4 and CO_2 . Addition of low-molecular-weight organic carbon reduced HCB volatilization, which was stronger in Hydragric Acrisol than in Gleyi-Stagnic Anthrosol, indicating that soil organic matter was an important factor in HCB volatilization.

Key words: HCB; anaerobic degradation; reductive dechlorination; PCB; soils; CH_4 ; CO_2

六氯苯(HCB)是环境中典型的多氯代有机化合物(PCOCs),HCB 的持久性决定其易在环境中蓄积,并通过食物链在人体内富集,对健康产生危害^[1,2];累积在土壤中的 HCB 挥发至大气进而导致大气污染.因此,研究 HCB 在土壤中的降解规律和挥发特征对揭示 HCB 环境效应有很大意义.

多个氯取代基使 PCOCs 很难进行好氧降解,而在厌氧条件下,如在淹水土壤、湖底沉积物和污泥中,这类化合物能够进行厌氧脱氯降解,生成的低氯代化合物更易于进行好氧降解^[3-6].因此,厌氧脱氯是实现 PCOCs 降解的关键.大量研究证明,由于小分子有机质有较好的水溶性,因此其与污染物结合后会增加污染物在土壤溶液中的溶解性;同时小分

子有机质作为微生物能源和营养源,能够提高微生物的活性.此外小分子有机质的分解能为脱氯反应提供电子^[7,8],从而促进 PCOCs 的脱氯降解.譬如在厌氧环境中添加甲醇、丙酸、丁酸、乳酸钠、丙酸钠或葡萄糖等均能显著提高 HCH、DDT、PCBs 等 PCOCs 的生物降解效率^[9-11].然而,也有研究表明小分子碳源在转化过程中作为脱氯反应的竞争性电子受体,不能加强还原脱氯甚至抑制脱氯效率^[5,12].另外,土

收稿日期: 2007-05-23; 修订日期: 2007-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40621001); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410805); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-404)

作者简介: 刘翠英(1982~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: cyliu@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: gfyu@issas.ac.cn

壤有机质可以通过对 HCB 的增溶和吸附结合而减少其向大气中的挥发,从而控制有机污染物在全球范围内的土-气分配^[13]。

本研究借助严格密封的厌氧培养瓶,选择水稻土进行淹水厌氧培养,以乙酸、葡萄糖和柠檬酸为代表性小分子有机碳源,分析了碳源转化过程中 CH₄ 和 CO₂ 的释放量与 HCB 厌氧降解的关系,以揭示碳源对厌氧土壤中 HCB 脱氯降解的影响机理,同时比较添加不同小分子碳源对 HCB 挥发作用的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤性质及污染土的制备

供试土样分别为江西鹰潭红壤性水稻土和江苏常熟乌栅土,取 0~20 cm 表层土,风干后,过 2 mm 筛,其基本性质见表 1,具体分析方法见文献[14]。

表 1 土样的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils							
类型	总有机碳 /%	总氮 /%	pH	粘粒 /%	粉粒 /%	砂粒 /%	HCB 含量 /ng·kg ⁻¹
红壤性水稻土	1.4	0.1	4.0	26	35	39	6.24
乌栅土	3.4	0.2	6.5	25	41	34	3.98

根据实验用量,称取 22.5 mg 的 HCB 溶解于丙酮,再称取 150 g 的二氧化硅(100 目),将 HCB 的丙酮溶液加入二氧化硅使其淹没,然后充分搅拌至丙酮全部挥发,即得到 HCB 浓度为 150 mg/kg 均匀污染的二氧化硅粉末。然后称取 5 g 污染二氧化硅粉末和 500 g 土壤拌匀,即得到 HCB 浓度为 1.5 mg/kg 的污染土壤。

1.2 实验仪器与化学试剂

安捷伦(Agilent, 6890)气相色谱仪-ECD 检测器⁶³Ni; Agilent 7683 自动进样器(Agilent, USA); 岛津(Shimadzu, GC-14B)气相色谱分析仪-TCD 检测器; 岛津(Shimadzu, GC-12A)气相色谱仪-FID 检测器; 加速溶剂萃取仪(ASE-2000, Dionex, USA); pH 计(HANNA, pH211); 旋转蒸发仪(RE-3000); 生化培养箱(SP-250A); 密封培养瓶。

六氯苯、五氯苯、1,2,3,5-四氯苯和 1,3,5-三氯苯标准标样(纯度≥99.5%,德国 Ehrenstorfer 博士提供); 乙酸、葡萄糖和柠檬酸; 石油醚(分析纯, 68~70℃沸程); 丙酮(分析纯); 硅藻土(化学纯)。

1.3 实验设计

将 500 g 污染土壤(HCB 浓度为 1.5 mg·kg⁻¹)转移至 1 000 mL 的培养瓶中,按 30 mmol·kg⁻¹ 的有机碳/土壤和土壤含水量为田间最大持水量的 100% 的

比例,分别加入乙酸、葡萄糖和柠檬酸的水溶液,塞紧瓶塞后,从通气口通入氮气,使瓶中充满氮气后用止水夹夹紧通气口连接的硅胶管,使得培养瓶达到严格密封厌氧条件,随后将培养瓶于(25±1)℃的生化培养箱中培养。实验设 3 个重复,并设不加碳源的对照,2 种土壤平行。每周通气 2 次,分别设定 1~8 周每周取土壤样品,测定其中的六氯苯及其降解产物含量;并分析从土壤中挥发的六氯苯及其降解产物量和每周 CH₄ 及 CO₂ 释放量;每次取样时测土壤 pH 值。每次取样完毕后,塞上瓶塞使瓶中充满氮气后密封,继续培养。

1.4 土壤中及挥发的 HCB 及其降解产物的测定

采用本实验室建立的土壤中痕量有机污染物的分析方法^[15]并进行改进。每周用不锈钢土钻取土壤样品约 10 g,称取土样约 5 g,剩余土样约 5 g 测土壤含水量以计算土壤干重。用硅藻土将土壤拌匀后装入加速溶剂萃取仪(ASE)配置的萃取池中,于加速溶剂萃取仪提取,提取条件:温度为 90℃,气压为 10 MPa。提取溶剂为体积比为 3/1 的石油醚和丙酮溶液。将提取液用旋转蒸发器在 48℃ 旋转蒸发至约 2 mL,经过填有 2 g Na₂SO₄ 和 1 g 硅胶的 SPE 柱净化,净化时用 20 mL 体积比为 9/1 的石油醚/二氯甲烷淋洗,再将淋洗液旋转蒸发浓缩至大约 2 mL,浓缩液用石油醚稀释至 25 mL,取稀释的溶液约 1 mL 于进样瓶中,用气相色谱测定 HCB 及其降解产物的浓度。气相色谱测定条件为:DB-5 柱(30.0 m×0.32 mm×0.25 μm),载气为 N₂,采用不分流进样,进样量为 1 μL,进样口温度为 240℃,检测器温度为 290℃。

每次通气时用大气采样器连接盛有 20 mL 体积比为 3/1 的石油醚和丙酮的多孔玻板吸收管,大气采样器流量设为 500 mL·min⁻¹,每次抽取 10 min,使其完全吸收培养瓶气体中的 HCB 及其降解产物。将吸收液浓缩净化再浓缩至约 1 mL,方法同土壤中 HCB 及其降解产物的提取液的处理,然后于进样瓶中用 N₂ 吹扫定容至 1 mL,用气相色谱测定 HCB 及其降解产物的浓度,测定条件同上。

1.5 二氧化碳和甲烷的测定方法

每次通气前用针筒抽取 20 mL 培养瓶中土壤表层的气体于已抽真空的 18 mL 储气瓶中,然后分别用进样针筒抽取 1.1 mL 储气瓶中的气体,锁定后压缩至 1 mL,进样于气相色谱分析仪分析 CH₄ 和 CO₂ 浓度。CO₂ 浓度使用岛津气相色谱分析仪(Shimadzu, GC-14B)-热导检测器(TCD)测定,色谱柱为 80/100

目 Chromosorb 102 填充柱,进样器、检测器以及填充柱的温度分别为 100、60 和 60℃.高纯氢作载气,载气流速为 80 mL•min⁻¹,CO₂ 排放量由下式计算:

$$\text{CO}_2(\text{mg/kg}) = \rho V \times \Delta c \times 273 / (273 + t) / m$$

式中,ρ 为标准状态下 CO₂-C 密度,即 0.536 kg•m⁻³;V 是培养瓶内有效空间体积(m³);Δc 为气体浓度差(μg/L);t 为采样时瓶内温度(℃);m 为瓶中土壤质量(kg).

CH₄ 浓度用岛津气相色谱仪(Shimadzu, GC-12A)-氢火焰离子化检测器(FID)测定,分离柱填料为 Poropak Q (80/100 mesh),柱长为 2 m.柱温、进样器和检测器温度分别为 80、200 和 200℃,载气(N₂)流速为 30 mL•min⁻¹,H₂ 和空气流速分别为 20 和 50 mL•min⁻¹,CH₄ 排放量的计算式同 CO₂,其中标准状态下 CH₄-C 密度为 0.714 kg•m⁻³.

1.6 质量控制与数据分析

分别配制浓度为 20、40、80、100、200、300 μg/kg 的 HCB、PCB、1, 2, 3, 5-四氯苯和 1, 3, 5-三氯苯标准溶液,采用外标法对所测得的数据进行质量控制.在样品测定之前,进行了回收率实验,本实验测得的回收率在 66% ~ 92%(表 2),符合痕量分析要求.

表 2 土样中几种氯苯的回收率/%

氯苯	1	2	3	4	平均	标准偏差
六氯苯	93.8	83.3	92.9	100.2	92.5	7.0
五氯苯	80.4	97.7	84.3	78.6	85.2	8.6
1, 2, 3, 5-四氯苯	73.3	79.6	81.8	82.0	79.2	4.1
1, 3, 5-三氯苯	69.8	61.0	60.8	71.8	65.8	5.8

2 结果与讨论

2.1 有机碳处理后的土壤体系 pH 变化

每种处理土壤体系 pH 都发生了变化(图 1 和图 2).在淹水条件下,土壤 pH 逐渐趋于 7,且红壤性水稻土-乙酸处理的土壤在前 5 周 pH 明显低于其他处理,说明由于红壤性水稻土本身 pH 较低加入乙酸后容易被酸化,而乌栅土比红壤性水稻土对酸的缓冲能力更强.

2.2 外加不同碳源对六氯苯厌氧降解的影响

每种处理土壤中可提取 HCB 都是随着培养时间的延长而逐渐减少,其中红壤性水稻土中可提取的 HCB 浓度减少了约 20% ~ 44%;乌栅土中减少了约 21% ~ 23%(图 3 和图 4).

红壤性水稻土中加入乙酸抑制 HCB 的降解(图 3),说明该处理 pH 太低不利于 HCB 的还原脱氯,这

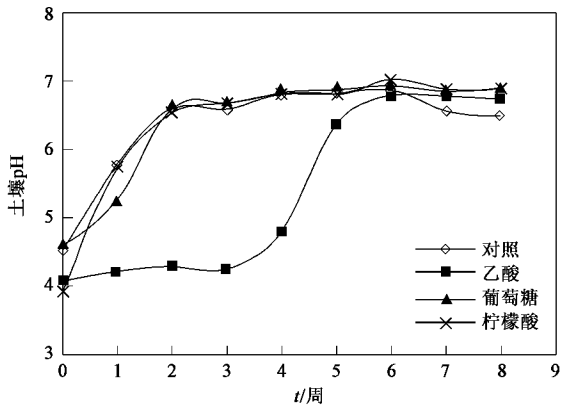


图 1 红壤性水稻土不同处理体系 pH 变化

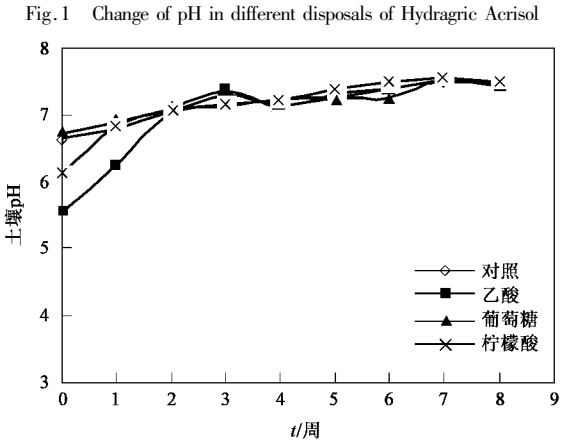


图 2 乌栅土不同处理体系 pH 变化

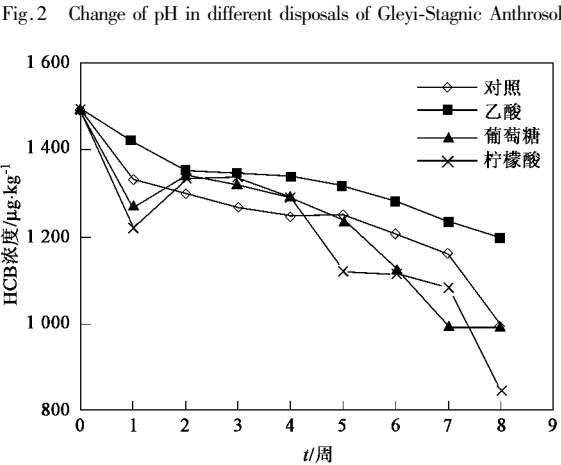


图 3 不同处理红壤性水稻土中六氯苯含量变化

Fig. 3 Change of HCB concentration in different disposals of Hydragic Acrisol

可能因为碱性条件有利于体系释放 H⁺ 并传递给 HCB 为其还原脱氯提供电子,从而促进 HCB 的脱氯降解^[11],另外,土壤 pH 与微生物的活性和代谢有密切关系,具有还原脱氯能力的微生物可能是嗜碱性的厌氧微生物^[16].红壤性水稻土中加入葡萄糖和柠

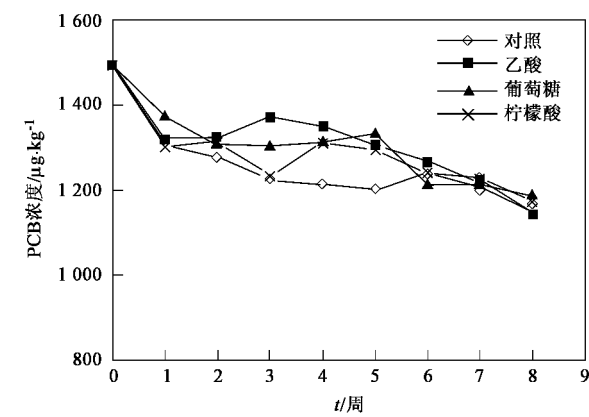


图 4 不同处理乌栅土六氯苯含量变化

Fig.4 Change of HCB concentration in different disposals of Gleyi-Stagnic Anthrosol

檬酸在实验前期不利于 HCB 的降解,后期促进 HCB 的降解,这可能因为外加碳源在前期使土壤中的微生物优先利用这些更易分解的碳源,而不去分解 HCB,外加碳源在这段时间成为 HCB 降解的竞争性能源,而随着微生物消耗尽这些碳源而使得其活性被提高,就会逐渐促进对 HCB 的降解.加入柠檬酸的后期 HCB 降解的效果最好,这是因为葡萄糖厌氧条件下发酵生成乙醇,而乙醇的羟基(—OH)比柠檬酸的羧基(—COOH)更难被微生物利用^[17].红壤性水稻土中 HCB 的降解效果比乌栅土更好,这可能因为我国南方的红壤中富含铁氧化物^[18],其在还原条件下主要为低价态,低价态 Fe 作为还原剂能够很好地促进 HCB 脱氯反应^[19].在乌栅土中,加入碳源对 HCB 的降解没有明显地影响.

为了探明不同小分子有机碳对 HCB 在土壤中厌氧降解的影响规律,对 HCB 降解过程进行最小显著差法(LSD)分析,结果发现红壤性水稻土和乌栅土中加入碳源在 0.05 水平下对 HCB 降解影响并不显著.这可能因为一方面碳源能够增加 HCB 在土壤溶液中的溶解性和提高土壤中脱氯微生物的活性进而促进 HCB 的降解,另一方面碳源很容易被产甲烷菌利用,甲烷的产生与 HCB 的脱氯作用争夺电子,且有研究表明产甲烷菌不具备脱氯作用^[12,20].因此,外加碳源对土壤中 HCB 的厌氧降解既有促进作用也有抑制作用,是综合影响的结果.

本实验中六氯苯的降解产物主要为五氯苯(PCB),第 7、8 周检测到微量 1,2,3,5-四氯苯和 1,3,5-三氯苯,最终检测到红壤性水稻土中 PCB 为 23~96 μg/kg,乌栅土中为 64~92 μg/kg(图 5 和图 6).对于红壤性水稻土,加入乙酸不利于 HCB 的脱氯,

生成 PCB 的速率较慢,加入柠檬酸处理 PCB 在后期增加速率最快.而乌栅土中,加入碳源和不加碳源的处理 PCB 增加速率没有明显差异,这与 HCB 减少的趋势(图 3 和图 4)一致.

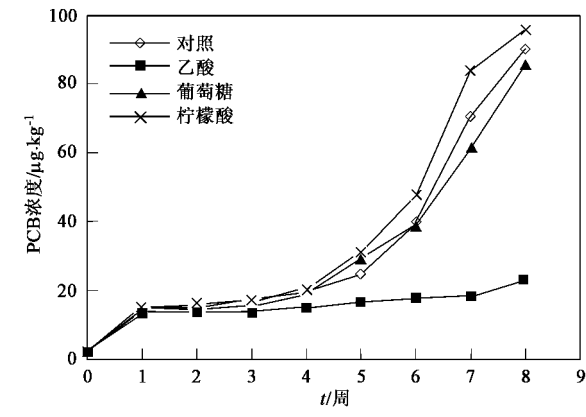


图 5 不同处理红壤性水稻土中五氯苯的浓度变化

Fig.5 Change of PCB concentration in different disposals of Hydragric Acrisol

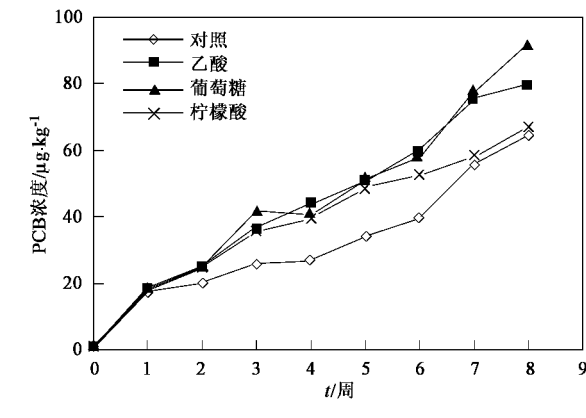


图 6 不同处理乌栅土中五氯苯的浓度变化

Fig.6 Change of PCB concentration in different disposals of Gleyi-Stagnic Anthrosol

研究表明,Cl 在苯环上被取代的难易顺序为:间位>对位>邻位,即间位的 Cl 最易脱去,邻位最难脱氯^[4,21],因此六氯苯脱氯降解主要生成五氯苯、1,2,3,5-四氯苯和 1,3,5-三氯苯^[5,6].本实验得到 HCB 的主要降解产物为 PCB,仅仅在第 7、8 周检测到微量 1,2,3,5-四氯苯和 1,3,5-三氯苯.这可能是因为本实验是仅在土著微生物作用下降解,而且实验周期不够长,因此六氯苯能够脱 1 个氯原子生成 PCB 却不易发生进一步脱氯反应,同时也证明土著微生物在厌氧条件下对六氯苯脱氯降解的贡献不可忽视.

2.3 甲烷和二氧化碳释放与六氯苯厌氧降解的关系

本实验以甲烷和二氧化碳的产生为碳转化的表征,培养过程中不同周期土壤表层 CH_4 和 CO_2 浓度的变化趋势如图 7~图 10.从中可以看出,所有处理的 CH_4 和 CO_2 释放量呈先增加后下降的趋势,无论红壤性水稻土还是乌栅土,外加碳源均增加了 CH_4 和 CO_2 产生量.对于红壤性水稻土,加入葡萄糖和柠檬酸能够明显增加 CH_4 和 CO_2 产量,而加入乙酸的处理在开始的几周抑制 CH_4 和 CO_2 的产生,这是因为该处理在前几周 pH 较低,不利于碳的转化,然后随着 pH 上升 CH_4 和 CO_2 产量又逐渐增加.对于乌栅土,加入乙酸和柠檬酸比加入葡萄糖对提高 CH_4 和 CO_2 产量效果更明显,这可能是因为有机酸比糖类更易于被微生物分解利用^[17].

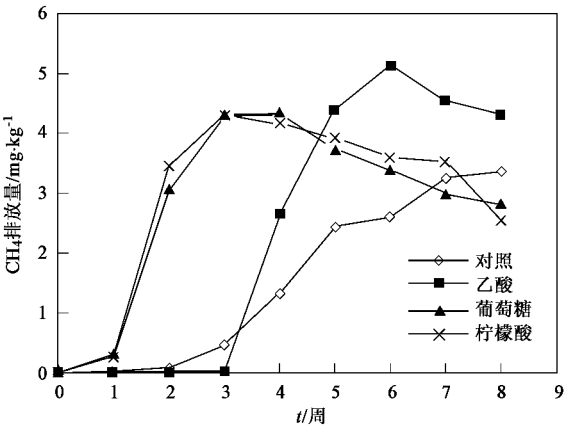


图 7 不同处理红壤性水稻土中产生 CH_4 的变化
Fig.7 Change of CH_4 production in different disposals of Hydragric Acrisol

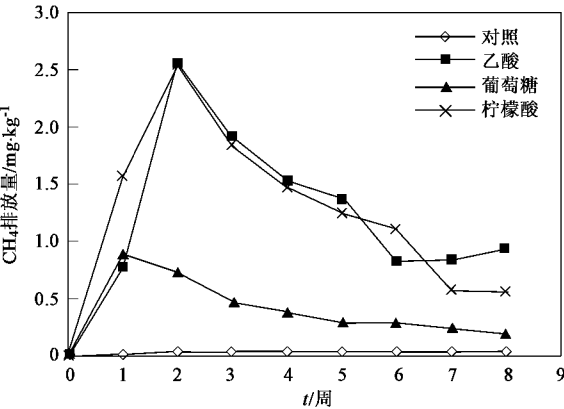


图 8 不同处理乌栅土产生 CH_4 的变化
Fig.8 Change of CH_4 production in different disposals of Gleyi-Stagnic Anthrosol

比较图 1 和图 2 及图 7~10,可以看出在前几周 CH_4 和 CO_2 量很少时,HCB 已经发生降解,而且添加

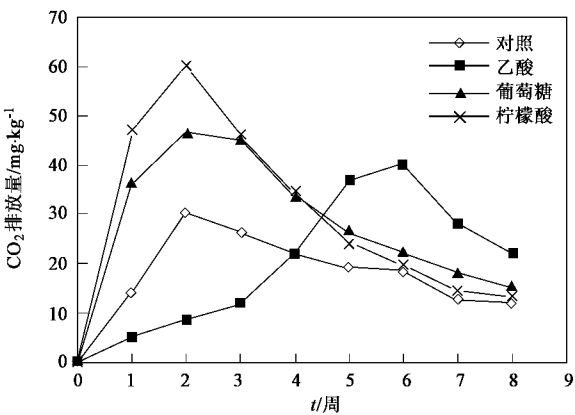


图 9 不同处理红壤性水稻土中产生 CO_2 的变化
Fig.9 Change of CO_2 production in different disposals of Hydragric Acrisol

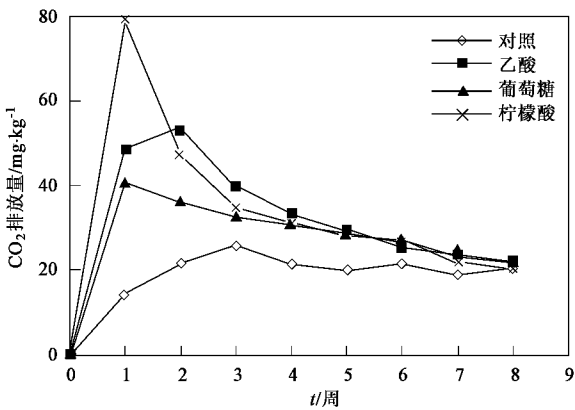


图 10 不同处理乌栅土中产生 CO_2 变化趋势
Fig.10 Change of CO_2 production in different disposals of Gleyi-Stagnic Anthrosol

碳源产 CH_4 和 CO_2 量明显增加,而 HCB 降解并没有显著加强.将每周 HCB 降解量和 PCB 的生成量与产 CH_4 和 CO_2 量进行相关性分析发现,仅红壤性水稻土-对照的 PCB 生成量与 CH_4 释放量和乌栅土-柠檬酸 PCB 生成量与 CO_2 释放在 0.05 水平显著正相关,其余处理中 HCB 降解与 CH_4 和 CO_2 的释放在统计学上并没有显著相关关系,这说明 CH_4 和 CO_2 的产生与 HCB 的降解并没有严格的亦步亦趋关系,可能因为碳源在分解产生 CH_4 和 CO_2 的过程中,既作为电子受体也向体系释放电子并且提高了微生物活性,是一个复杂的过程,而且土壤本身是一个复杂的体系,HCB 的脱氯降解还受土壤中微生物的类型和土壤的理化性质等多种因素的影响.

2.4 六氯苯的挥发作用

本实验研究了 HCB 及其降解产物的挥发作用,由于 HCB 降解产物量很少,因此只将每周密封培养瓶挥发的 HCB 量(ng/kg)与土壤中残留 HCB 量

(ng/kg)进行比较,得出 HCB 的空气-土壤分配比例, 结果见表 3.

表 3 六氯苯的空气-土壤分配比例 $\times 10^{-3}$
Table 3 Soil-air distribution ratio of HCB $\times 10^{-3}$

类型	项目	培养时间/周								平均
		1	2	3	4	5	6	7	8	
红壤性水稻土	对照	0.068	0.074	0.074	0.068	0.064	0.055	0.061	0.067	0.067
	乙酸	0.056	0.06	0.06	0.058	0.062	0.06	0.059	0.061	0.059
	葡萄糖	0.076	0.07	0.048	0.048	0.046	0.053	0.057	0.048	0.054
	柠檬酸	0.054	0.07	0.064	0.059	0.06	0.055	0.047	0.057	0.058
乌栅土	对照	0.029	0.03	0.029	0.028	0.021	0.019	0.02	0.02	0.024
	乙酸	0.02	0.02	0.02	0.019	0.017	0.018	0.017	0.018	0.019
	葡萄糖	0.021	0.019	0.019	0.018	0.016	0.018	0.019	0.021	0.019
	柠檬酸	0.023	0.02	0.017	0.016	0.016	0.017	0.017	0.019	0.018

由表 3 可以看出,相当一部分 HCB 从土壤挥发至上层空气中,挥发是这类污染物从土壤中消除的重要方式,而往往这部分损失被误认为降解,因此,研究污染物的降解同时有必要研究其挥发作用.另外,无论红壤性水稻土还是乌栅土,外加小分子有机碳均减少了 HCB 的挥发,这是因为这些小分子碳源增加了 HCB 在土壤中的溶解,从而抑制 HCB 从土壤溢出^[13].

由表 3 还可以看出,乌栅土的气-土分配比例(0.018 ~ 0.024)远小于红壤性水稻土(0.054 ~ 0.067),因为乌栅土的有机质含量高于红壤性水稻土,有机质与 HCB 吸附结合或对 HCB 的增溶作用^[22]导致其气-土分配比例较小,表明有机质是影响 HCB 土-气分配的重要因子.

厌氧条件下 HCB 很难进行矿化,主要发生还原脱氯反应.因此,根据测得土壤和气体中氯苯的加和量来评价实验过程中质量平衡,可以看出整个培养阶段氯苯的回收率平均在 81% ~ 89%,见表 4.

表 4 培养过程中氯苯的总回收率

Table 4 Total recovery of chlorobenzenes during incubate period

类型	项目	培养时间/周								平均
		1	2	3	4	5	6	7	8	
红壤性水稻土	对照	0.9	0.88	0.86	0.84	0.85	0.83	0.82	0.72	0.84
	乙酸	0.96	0.91	0.91	0.9	0.83	0.87	0.83	0.81	0.88
	葡萄糖	0.85	0.9	0.89	0.87	0.85	0.8	0.74	0.72	0.83
	柠檬酸	0.82	0.9	0.9	0.87	0.77	0.78	0.78	0.63	0.81
乌栅土	对照	0.86	0.83	0.83	0.83	0.85	0.83	0.84	0.81	0.84
	乙酸	0.89	0.9	0.94	0.93	0.9	0.88	0.86	0.82	0.89
	葡萄糖	0.93	0.89	0.9	0.9	0.92	0.85	0.86	0.85	0.89
	柠檬酸	0.88	0.89	0.85	0.9	0.9	0.86	0.86	0.83	0.87

结合图 3 ~ 6 和表 4 可以看出,红壤性水稻土中,8 周内 HCB 总消解量为 298 ~ 650 $\mu\text{g/kg}$,其中降解生成的可提取 PCB 为 23 ~ 96 $\mu\text{g/kg}$;乌栅土中,8 周内 HCB 总消解量为 311 ~ 349 $\mu\text{g/kg}$,生成的可提

取 PCB 为 64 ~ 92 $\mu\text{g/kg}$.可见很大一部分 HCB 或 PCB 与土壤形成不可提取态残留,这部分残留构成土壤的隐形污染,在一定的条件下,结合态氯苯会重新释放而具有生物活性,进而污染环境^[23].另外,HCB 的总回收率为红壤性水稻土略低于乌栅土,说明氯代苯在红壤性水稻土中更容易形成不可提取的结合态.结合态的形成是一种复杂的物理化学过程.乌栅土比红壤性水稻土有机质含量高,有机质通过吸附 HCB,或有机质的官能团与 HCB 发生化学反应进而增加结合态的形成;而红壤性水稻土中含有较多的铁铝氧化物,其易在酸性条件下形成比表面较大的无定形的氧化物,进而增加 HCB 在土壤矿物表面的吸附^[18, 24, 25].结合态形成主要是土壤有机质和土壤矿物综合影响的结果.

2.5 小分子碳源对六氯苯脱氯及挥发的影响

厌氧条件下,HCB 主要发生还原脱氯反应,HCB 脱氯转化为低氯苯后,就很难再继续脱氯,因此,在进行第一步的厌氧脱氯之后,再进行好氧降解是实现 HCB 彻底降解的理想步骤.本实验条件下,HCB 发生脱氯降解主要生成 PCB,要使 PCB 继续脱氯转化为低氯苯,可能需要更长的时间,或者接种专性脱氯微生物.许多研究表明,小分子碳源不仅能提高环境中微生物的活性和增加污染物的溶解性,还能在被微生物利用时产生 H_2 和 CO_2 为有机污染物的还原脱氯提供电子,进而促进还原脱氯反应;也有研究表明,碳源可增加产 CH_4 菌的活性,产甲烷菌不具备脱氯作用,而且碳源在还原条件下作为电子受体与 HCB 的还原脱氯争夺电子,不利于 HCB 的降解.本实验所得出的结论是:无论红壤性水稻土还是乌栅土,外加碳源对 HCB 的降解没有明显的影响,且产 CH_4 和 CO_2 的量和 HCB 的降解效率并没有明显的相关性.这说明碳源对 HCB 的降解影响是一个复

杂的过程,而且 HCB 的降解还受土壤中微生物的类型和土壤的理化性质等多种因素的影响,如土壤 pH 值,本实验证明酸性条件不利于 HCB 的降解.为使污染物有效降解,应针对土壤性质创造使污染物降解的最佳条件.另外,无论红壤性水稻土还是乌栅土,外加小分子有机碳均减少 HCB 的挥发作用,且乌栅土的气-土分配比例远小于红壤性水稻土.这说明土壤中的小分子有机质和大分子腐殖质,能通过增溶或吸附结合作用来影响 HCB 的挥发,从而在全球范围内控制 HCB 土-气分配.

3 结论

(1)厌氧条件下,六氯苯(HCB)脱氯降解主要生成五氯苯(PCB),对于红壤性水稻土,加入乙酸后体系 pH 太低不利于 HCB 的降解,加入葡萄糖和柠檬酸在实验得前期不利于 HCB 的降解,后期促进其降解.红壤性水稻土中 HCB 的降解效果比乌栅土更好.而无论是红壤性水稻土还是乌栅土中,外加碳源对 HCB 降解的总体影响并不显著.

(2)外加小分子有机碳源后,土壤 CH₄ 和 CO₂ 释放量呈先增加后下降的趋势,其中红壤性水稻土加入乙酸后 CH₄ 和 CO₂ 的释放滞后.仅红壤性水稻土-对照的 PCB 生成量与产 CH₄ 和乌栅土-柠檬酸 PCB 生成量与产 CO₂ 在 0.05 水平显著正相关,其余处理 HCB 降解与 CH₄ 和 CO₂ 的产生量在统计学上无显著性相关关系.

(3)无论红壤性水稻土还是乌栅土,外加小分子有机碳均减少 HCB 的挥发作用,且有机质含量较高的乌栅土的气-土分配比例远小于有机质含量较低红壤性水稻土.HCB 在土壤中的消解方式主要是形成结合态和发生降解,挥发作用很小.

参考文献:

[1] 丁辉,王胜强,孙津生,等.海河干流底泥中六氯苯残留及其释放规律[J].环境科学,2006,27(3):533-537.

[2] 陈晓东,吕永生,朱惠刚.六氯苯与健康危害[J].中国公共卫生,2000,16(9):489-451.

[3] 甘平,樊耀波,王敏健.氯苯类化合物的生物降解[J].环境科学,2001,22(3):93-96.

[4] Yuan S Y, Su C J, Chang B V. Microbial dechlorination of hexachlorobenzene in anaerobic sewage sludge [J]. Chemosphere, 1999, 38: 1015-1023.

[5] Brahushi F, Dorfler U, Schroll R, et al. Stimulation of reductive dechlorination of hexachlorobenzene in soil by inducing the native microbial activity [J]. Chemosphere, 2004, 55: 1477-1484.

[6] 贾青竹,王昶,李桂菊,等. HCB 与 γ -HCH 在辽河沉积物中的缺氧降解动力学[J]. 中国环境科学, 2005, 25(6): 52-55.

[7] Chang B V, Zheng J X, Yuan S Y. Effects of alternative electron donors, acceptors and inhibitors pentachlorophenol dechlorination in soil [J]. Chemosphere, 1996, 3(2): 313-320.

[8] Nollet H, Putte I V D, Raskin L, et al. Carbon/electron source dependence of polychlorinatedbiphenyl dechlorination pathways for anaerobic granules [J]. Chemosphere, 2005, 58: 299-310.

[9] Fennell D E, Gossett J M, Zinder S H. Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 918-926.

[10] Natarajan M R, Wu W M, Wang H, et al. Dechlorination of spiked PCBs in lake sediment by anaerobic microbial granules [J]. Water Research, 1998, 32(10): 3013-3020.

[11] 赵慧敏,全燮,杨凤林,等.小分子有机碳源对滴滴涕污染沉积物生物修复作用的基础研究[J].环境科学学报,2002,22(1):51-54.

[12] Nowak J, Kirsch N H, Hegemann W, et al. Total reductive dechlorination of chlorobenzenes to benzene by methanogenic mixed culture enriched from Saale river sediment [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1996, 45: 700-709.

[13] 凌婉婷,徐建民,高彦征,等.溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J].应用生态学报,2004,15(2):326-330.

[14] 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,1999.

[15] 王芳,蒋新,赵振华,等.土壤中有机氯农药的多残留分析技术[J].环境化学,2004,23(5):591-595.

[16] Wu Q, Bedard D L, Wiegel J. Temperature determine the pattern of anaerobic microbial dechlorination of aroclor 1260 primed by Woods Pood sediment [J]. Applied Environmental Microbiology, 1997, 63(12):4818-4825.

[17] 王连生,毛媛媛,高士祥,等译.环境有机化学[M].北京:化学工业出版社,2004.

[18] 吴春燕,庄舜尧,杨浩,等.南方红壤处理滇池水的初步试验[J].农业环境科学学报,2003,22(6):669-672.

[19] Yao F X, Jiang X, Yu G F, et al. Evaluation of accelerated dechlorination of *p*, *p'*-DDT in acidic paddy soil [J]. Chemosphere, 2006, 64: 628-633.

[20] Wu W M, Nye J, Jain M K, et al. Anaerobic dechlorination of TCE to ethylene using complex organic materials [J]. Water Research, 1998, 32(5): 1445-1454.

[21] Wu Q, Milliken C E, Meier G P, et al. Dechlorination of chlorobenzenes by a culture containing bacterium DF-1, a PCB dechlorinating microorganism [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 3290-3294.

[22] 楼涛,陈国华,谢会祥,等.腐殖质与有机污染物作用研究进展[J].海洋环境科学,2004,23(3):71-76.

[23] 郜建红,蒋新.土壤中结合残留态农药的生态环境效应[J].生态环境,2004,13(3):399-402.

[24] Liu C, Huang P M. Kinetics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) adsorption by metal oxides, metal oxide-humic complexes, and humic acid [J]. Soil Science, 2004, 169(7): 497-504.

[25] Hiradate S, Yamaguchi N U. Chemical species of Al reacting with soil humic acids [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2003, 97: 26-31.