

长期施肥对五氯酚在红壤性水稻田中消解的影响研究

王诗生^{1,2}, 杨兴伦¹, 王芳¹, 卞永荣¹, 李忠佩¹, 蒋新^{1*}

(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. 安徽工业大学建筑工程学院, 马鞍山 243002)

摘要:在种稻和未种稻2种条件下,研究了五氯酚(PCP,初始浓度85 mg/kg)在长期不同施肥处理红壤性水稻田中的消解特征。长期不同施肥方式为:不施肥(CK)、施无机肥尿素(N)、施有机肥(OM)和无机有机肥配施(N+OM)。结果表明,到收割水稻时,在未种稻情况下,CK、N、OM和N+OM处理表层土壤中可提取PCP残留分别为28.3、34.2、19.3、18.7 mg/kg,在亚表层土壤中可提取PCP残留分别为6.3、9.1、5.1和4.1 mg/kg;在种稻情况下,表层土壤中可提取PCP残留分别为19.4、30.9、16.7和8.7 mg/kg,在亚表层土壤中可提取PCP残留分别为3.7、6.1、2.6和2.8 mg/kg。长期单施有机肥或无机有机肥配施显著加速表层土壤中PCP的消解,减缓表层土壤中PCP向下迁移;长期施尿素抑制表层土壤中PCP的消解,加速表层土壤中PCP向下迁移。与未种稻相比,种稻对表层土壤中PCP的消解呈现不同程度的促进作用,除N处理外,在其它3种长期施肥处理(CK、OM、N+OM)中均达到显著的水平。同时,种稻显著减少表层土壤中PCP向下迁移。无论种稻与否,PCP在稻田系统中均能发生还原脱氯降解生成2,3,4,5-四氯酚(2,3,4,5-TeCP)和3,4,5-三氯酚(3,4,5-TCP);在未种稻情况下,2,3,4,5-TeCP是PCP脱氯降解的主要产物,而在种植水稻的情况下,3,4,5-TCP是PCP脱氯降解的主要产物。

关键词:长期施肥;五氯酚;消解;红壤

中图分类号:X131.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)03-0882-07

Effect of Long-Term Fertilization on Dissipation of Pentachlorophenol in Red Paddy Field

WANG Shi-sheng^{1,2}, YANG Xing-lun¹, WANG Fang¹, BIAN Yong-rong¹, LI Zhong-pe¹, JIANG Xin¹

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. School of Construction Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: Dissipation of pentachlorophenol (PCP) with initial concentration of 85 mg/kg in red paddy field with rice cultivation and non-rice cultivation were investigated under the conditions of four long-term fertilization treatments, including the ones without fertilizer (CK), application of urea (N), application of organic fertilizer (OM), and N + OM. The results showed that the extractable PCP residues in surface soil in the treatments CK, N, OM and N + OM under non-rice cultivation condition were 28.3, 34.2, 19.3, 18.7 mg/kg after harvesting rice plant, and the extractable PCP residues in subsurface soil were 6.3, 9.1, 5.1, 4.1 mg/kg, respectively. Under rice cultivation condition, the extractable PCP residues in surface soil were 19.4, 30.9, 16.7, 8.7 mg/kg, and the extractable PCP residues in subsurface soil were 3.7, 6.1, 2.6, 2.8 mg/kg, respectively. The results indicated that the long-term application of organic fertilizer or inorganic plus organic fertilizer significantly accelerated the dissipation of PCP in surface soil, and decreased the transportation of PCP down the soil profile. However, long-term application of urea inhibited the dissipation of PCP in surface soil, and increased the transportation of PCP down the soil profile. When compared with non-rice cultivation, rice cultivation significantly accelerated the dissipation of PCP in surface soil other than the treatment N. In addition, the rice cultivation significantly decreased the transportation of PCP down the soil profile. No matter rice was cultivated or not, the dechlorinated metabolites of PCP detected in paddy soil were 2,3,4,5-TeCP and 3,4,5-TCP. 2,3,4,5-TeCP was the major dechlorinated metabolite of PCP under non-rice cultivation condition, whereas 3,4,5-TCP was the major dechlorinated metabolite of PCP under rice cultivation condition.

Key words: long-term fertilization; pentachlorophenol; dissipation; red soil

20世纪30年代以来,五氯酚(Pentachlorophenol, PCP)及其钠盐作为杀虫剂和木材防腐剂曾在世界范围内大量使用。因其对生物体的广谱毒性和诱变致变性,被包括我国在内的许多国家确定为环境优先监测污染物之一^[1]。目前虽已基本停止使用,但许多国家和地区仍发现存在较严重的PCP土壤和沉积物污染^[2],值得关注的是,其生物毒性通过食物链进入人体,有进一步富集放大的危险^[3]。因此各国科学家对PCP在土壤和沉积物中的生物毒性和生物降

解进行了大量的研究^[4~6]。相比较,施肥对土壤中PCP消解的影响研究相对较少。有关施肥影响土壤中有机污染物的降解已有报道。张超兰等^[7]研究发

收稿日期:2008-04-03;修订日期:2008-06-17

基金项目:国家自然科学基金项目(40621001);中国科学院国际合作伙伴计划项目(CXTD-Z 2005-4);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-404)

作者简介:王诗生(1975~),男,博士研究生,主要研究方向为农田土壤中持久性有机污染物的环境行为以及农产品质量安全, E-mail: sswang@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jiangxin@issas.ac.cn

现施用无机氮肥和磷肥可以促进土壤中阿特拉津的消解. Breedveld 等^[8]研究结果表明,对于有机质含量较低的土壤,加入无机氮肥和磷肥能促进土壤中多环芳烃的降解,其最适比例大概在 10:1 左右,但是对于有机质含量较高的土壤,加入无机氮肥和磷肥对多环芳烃的降解并没有影响. 另外 Houot 等^[9]研究发现,加入有机肥后土壤中阿特拉津降解会受到抑制,并且其降解途径会因加入有机肥的种类不同而发生变化. 一方面是由于添加的有机质提供微生物代谢所需的碳和氮源而抑制微生物对有机污染物的降解;另一方面由于添加有机质而激发土壤微生物活性而对有机污染物发生共代谢^[10]. 影响有机污染物在土壤中降解因素很多,如土壤的有机质、微生物生物量和活性以及营养元素含量等. 施肥往往可以改变土壤这些方面的性质,从而影响有机污染物降解. 但是,长期施肥对土壤中有机污染物的降解影响国内外鲜见报道^[11]. 另外,植物的生长也可以通过改变土壤微域环境而影响有机污染物的降解. 目前国内外关于施肥对有机污染物消解影响的研究均采用室内培养试验. 在这些试验中,异位实验对土壤的基本理化性质的影响可能不大,但是土壤微生物学特征可能变化较大,对理解施肥和有机污染物消解之间的关系可能产生较大的偏差. 同时,在我国南方地区稻田污染主要是由于五氯酚钠的使用,但是本研究采用人为加入污染物是五氯酚,这是由于五氯酚 pK_a (4.93) 较小,在自然土壤中基本上以钠盐形式存在.

基于以上考虑,本试验选取中国科学院江西鹰

潭红壤生态实验站的长期施肥定位试验平台,在长期施肥定位水稻田中设立田间微域试验. 通过人为加入 PCP 的方式,在 4 种长期施肥的条件下,考察种稻与不种植水稻对土壤中 PCP 的消解行为和可提取性的影响. 其目的是探索长期施肥与污染物降解、残留的关系,以期为科学进行农业生产、预测土壤等环境中 PCP 及其脱氯产物的残留动态提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 长期施肥定位试验

长期施肥定位红壤性水稻田位于中国科学院红壤生态试验站. 红壤站建于 1985 年 12 月,位于江西省鹰潭市余江县(东经 116°55'30", 北纬 28°15'20"). 该地年降雨量 1 785 mm, 年均温 17.8℃, > 10℃ 积温 5 528℃. 长期施肥定位试验小区始建于 1990 年,试验每个小区面积为 30 m², 且每个小区为一种施肥方式. 采用双季稻轮作制, 冬季休耕. 本试验选用 4 个试验小区, 4 种长期施肥处理为: CK 区(不施任何肥料, 且收获的秸秆、籽粒全部移出试验小区); OM 区(不施化学肥料, 但秸秆全部回田循环再利用, 且施 2.5 kg 干猪粪以代替籽粒移出所带走的养分); N 区(基肥施尿素 0.4 kg, 追肥施尿素 0.35 kg); N + OM 区(基肥施尿素 0.4 kg, 追肥施尿素 0.35 kg; 秸秆全部还田, 每小区再施干猪粪 2.5 kg), 各处理重复 3 次. 2006 年 11 月, 取各个小区内表层土壤(0 ~ 15 cm), 过 2 mm 筛, 测定 4 个小区土壤的基本理化性质, 具体测定方法见文献[12], 结果见表 1.

表 1 长期施肥处理土壤的基本理化性质¹⁾

Table 1 Physico-chemical properties of experimental soils in the four long-term fertilization treatments								
处理	pH	有机质/g·kg ⁻¹	全 N/g·kg ⁻¹	全 P/g·kg ⁻¹	全 K/g·kg ⁻¹	碱解 N/mg·kg ⁻¹	速效 P/mg·kg ⁻¹	速效 K/mg·kg ⁻¹
CK	5.8 a	14.6 c	0.83 b	0.31 b	10.22 a	75.25 c	0.56 b	114.8 a
N	5.7 a	16.1 bc	0.91 ab	0.29 b	10.00 a	85.17 bc	0.37 b	83.75 ab
OM	5.7 a	18.4 ab	1.04 a	0.41 a	10.13 a	99.17 ab	1.14 a	70.68 b
N + OM	5.6 a	19.1a	1.08 a	0.39 a	10.01 a	105.0 a	1.02 a	57.61 b

1)表中数值均为 3 次重复的平均值. 同一列中所标字母不同表示差异显著($p < 0.05$)

1.2 试验设计

1.2.1 PCP 污染土壤的制备

人工制备 PCP 污染土壤的具体方法如下: 首先将固体 PCP(分析纯, 纯度 > 98%)溶于 2 000 mL 的丙酮中, 待溶解后添加到 1.8 kg 的石英砂(100 目)粉末中, 在通风厨充分搅拌混匀直至溶剂完全挥发. 每 130 g 污染石英砂与新鲜土(相当于风干土 7.5 kg)混合制备成田间微域试验所用的污染土, PCP 浓

度为 85 mg/kg. 经上述方法处理后各土壤中 PCP 回收率均值达到 98.4%, 表明添加的 PCP 与土样混合均匀.

1.2.2 田间微域试验设置

首先在各个试验小区中挖出 6 个圆柱形土柱(深度 20 cm, 直径 34 cm; 取出的土壤用于 PCP 污染土的制备, 制备方法如上所述), 再放入 6 个无底的圆柱桶(高度 30 cm, 直径 34 cm). 然后在上述的 6 个

圆柱桶内加入 7.5 kg PCP 污染土,再把 6 个圆桶(即田间微域)淹水 10 d 后,任意选择 3 个圆桶移栽秧苗,作为种稻处理,另外 3 个作为不种稻处理.即田间微域试验的水稻土分为 4 种长期施肥方式,每个长期施肥的土壤中设置种稻与不种稻处理,共 8 个处理,且每个处理设置 3 个重复.田间微域的施肥方式和相对应的小区是一致的,施肥的量经过计算所得.

供试稻种为中选 181. 2007 年 3 月底育苗,2007-05-05 移栽,2008-07-18 收获.收割水稻后,采集 0~15 cm 和 15~30 cm 土壤样品(前者称表层土壤,后者称亚表层土壤),放在 -18℃ 中保存.

1.3 分析测定方法

1.3.1 土壤样品中 PCP 及其脱氯产物含量测定

氯酚混标(EPA 8040A)由美国的 Supelco 公司提供.其中包括五氯酚、3 个四氯酚、6 个三氯酚、2 个二氯酚以及苯酚.

土壤样品中的可提取 PCP 及其脱氯产物的含量采用超声提取、 K_2CO_3 溶液纯化,乙酸酐酯化,浓缩定容至 1 mL 后用 GC/ECD 测定,具体分析步骤见文献[13].且用 $0.2 \mu g \cdot L^{-1}$ 的混标溶液对每批样品进行过程质量控制.

1.3.2 土壤微生物生物量碳、氮

采用氯仿熏蒸浸提法测定.具体步骤为:取新鲜土样,去除植物根系,过 2 mm 孔筛,分别在氯仿熏蒸前后用 K_2SO_4 (0.5 mol/L) 溶液浸提土壤,提取液中的有机碳用费尔思法测定^[14],提取液中的 N 采用凯氏法测定.微生物生物量 C、N 的换算系数分别为 0.38、0.45^[12].

1.3.3 土壤 CO_2 释放量

室内密闭培养法^[12].称取 50 g 新鲜土壤于 500 mL 培养瓶中(为了增强呼吸作用,土壤中加入 0.1 g 葡萄糖,此过程称为基质诱导呼吸),并将土壤均匀地平铺于瓶底部,然后将盛有 5 mL 0.2 mol/L NaOH 溶液的吸收瓶放到培养瓶中,将培养瓶盖上下密封.在 28℃ 培养箱内培养 24 h 后,将培养瓶中的吸收瓶取出,加入 2 mol/L $BaCl_2$ 溶液 2 mL,加酚酞指示剂 1 滴,用 0.05 mol/L 标准 HCl(用硼砂标定其浓度)滴定至红色消失即可.同时做空白对照.

1.4 数据处理及其统计方法

在与样品分析流程相同的条件下作了空白分析,没有各种氯酚物质的峰值,表明分析过程未受到人为污染.同时将 50、100、200 ng/g 3 个梯度氯酚混标加入空白土壤样品,设置 3 个重复,测定其添加回收率.经测定计算出在高、中、低 3 个添加浓度下,土

壤样品的氯代酚类回收率介于 80%~105% 之间,测定的变异系数 < 5%.准确度和精密度均达到农药残留分析要求.

为了比较不同处理之间差异显著性,采用一元方差分析(one-way ANOVA)和 Tukey 多重比较(显著性水平 0.05),所有数学统计均采用 SPSS12.0 进行.

2 结果与讨论

2.1 长期不同施肥对土壤微生物生物量碳和氮影响

土壤微生物生物量是土壤有机质中最活跃和最易变化的部分.长期不同施肥处理对土壤微生物生物量碳(microbial biomass carbon, MBC)和氮(microbial biomass nitrogen, MBN)的影响见图 1.从中可知, MBC 和 MBN 的变化范围分别为 131.4~319.3 mg/kg 和 27.4~43.8 mg/kg.在 OM 和 N+OM 中,土壤 MBC 显著高于 CK,而在 N 与 CK 处理土壤 MBC 并没有显著的差异.这与前人研究结果完全一致^[15~17].由于长期单施有机肥或有机无机肥配施能显著增加土壤肥力,植物生长加快,根系生物量及根系分泌物增加,可能促进土壤微生物生长,从而普遍提高了土壤微生物生物量.另外,有机肥的施入直接带入了大量活的微生物和有机物质,其中有机物质为土壤微生物提供了充足的能量和养分.同样,在 N+OM 处理中,土壤 MBN 显著高于 CK,而在 N 与 CK 处理土壤 MBC 并没有显著的差异.土壤 MBN 对长期施肥的响应和 MBC 基本一致.

2.2 土壤 CO_2 释放量

土壤 CO_2 释放量是衡量土壤微生物活性的总指标.由图 2 可以看出,在 OM 和 N+OM 中土壤 CO_2 释放量分别比 CK 高 78.7% 和 71.3%.方差分析结果可知,OM 和 N+OM 处理土壤 CO_2 释放量均显著高于 CK,而 N 和 CK 之间并没有显著的差异.结果表明,长期单施有机肥或有机无机肥配施均能显著提高土壤微生物的活性.这是由于有机肥直接给微生物提供了丰富、易利用的养分元素,导致微生物活性高^[18,19].

2.3 长期施肥对土壤中可提取 PCP 残留量的影响

由图 3 可知,收割早稻后,在未种稻处理表层土壤中可提取 PCP 残留量大小顺序为: N > CK > OM $\approx$ N+OM.其原因可能是:一方面是长期单施有机肥或有机无机肥配施增加土壤有机质含量(见表 1),即增加了 PCP 通过有机质强烈吸附或进入土壤微孔的形式被固定,形成结合残留态而不易被萃取^[20,21].

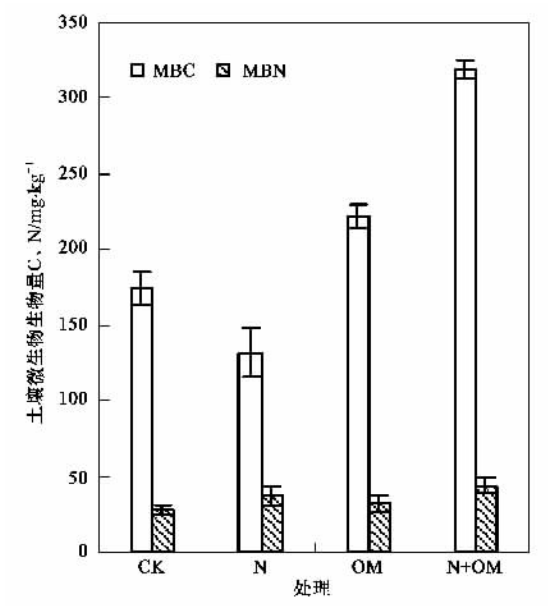


图 1 土壤微生物生物量碳、氮

Fig.1 Soil microbial biomass carbon and nitrogen

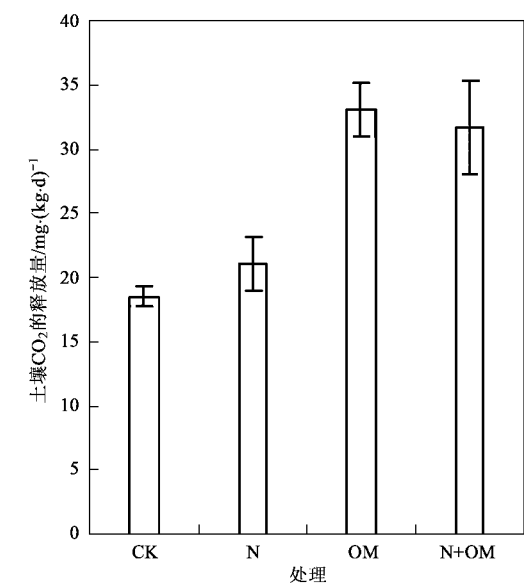


图 2 土壤 CO₂ 的释放量

Fig.2 Soil respiration rate

另一方面是长期施有机肥增强土壤微生物的生物量及其活性(见图 1 和 2),促进对 PCP 的降解^[5].虽然在 CK 和 N 处理中有机质含量和微生物活性均没有显著的差异,但是在 N 处理中 PCP 残留量显著高于 CK 处理.据文献报道,长期施尿素会降低土壤微生物群落多样性指数^[22],PCP 联合 N 处理对其中的微生物活性抑制作用可能高于其它 3 种长期施肥处理,从而导致 N 处理中 PCP 残留量最高.由图 4 可知,收割早稻后,在未种稻处理亚表层土壤中可提取

PCP 残留量大小为 $N > CK > OM \approx N + OM$,这和表层土壤中 PCP 残留量的大小顺序完全一致.此结果表明,在 OM 和 N + OM 处理表层土壤中可提取 PCP 残留量较低的原因并不是 PCP 向下迁移,而是在 OM 和 N + OM 处理表层土壤中具有较高的有机质含量和微生物活性.因此,长期单施有机肥或无机有机肥配施增加表层土壤中有机质含量和微生物活性,减少表层土壤中 PCP 向下迁移.而长期施尿素则产生相反的结果,应加以特别注意.

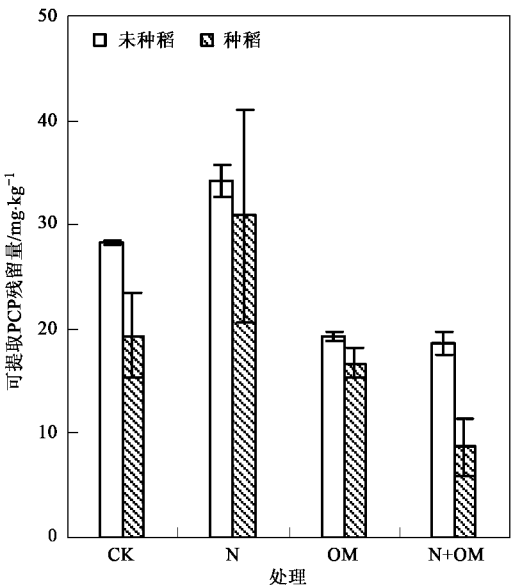


图 3 表层土壤中 PCP 残留量

Fig.3 PCP residues in surface soil

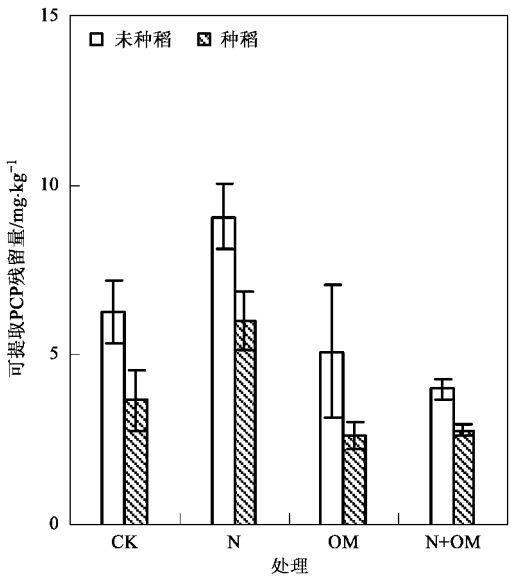


图 4 亚表层土壤中 PCP 残留量

Fig.4 PCP residues in subsurface soil

2.4 种稻对土壤中可提取 PCP 残留量的影响

由图 3 可知,与未种稻处理对比,种稻对 4 种长期施肥处理表层土壤中 PCP 消解呈现不同程度的促进作用,除 N 处理外,在其它 3 个处理中均达到显著的水平.可能是由于水稻根系的作用而加速表层土壤中 PCP 的降解.大量研究表明,伴随植物根系生长过程中而主动释放的根系分泌物,包括有机酸、氨基酸等小分子的有机酸,作为满足土壤微生物生长所需碳源、氮源,增加微生物生物量和激发微生物的活性,从而加速污染物的降解^[23,24].除此之外,水稻植株对表层土壤中 PCP 的富集和表层土壤中 PCP 向下迁移,也可能导致表层土壤中可提取 PCP 残留量的减少.但是本试验结果表明,在 4 种长期施肥处理中整个水稻植株对 PCP 及其降解产物的富集总量均小于土壤总添加量的 4‰,可以忽略不计(数据未列出).另外,由图 4 可知,与未种稻相比,种稻显著减少在 4 种

长期施肥处理表层土壤中 PCP 向下迁移.

由图 3 可知,收割水稻后,在未种稻处理表层土壤中可提取 PCP 残留量大小顺序为 $N > CK > OM \approx N + OM$,而在种稻处理表层土壤中可提取 PCP 残留量大小顺序为 $N > CK \approx OM > N + OM$.相对于未种稻处理,稻作分别降低 CK、OM 和 $N + OM$ 处理表层土壤中可提取 PCP 残留量为 31.5%、13.5% 和 53.5%,从而导致在种稻处理表层土壤中可提取 PCP 残留量和未种稻处理中的大小顺序不尽相同.这可能和根的重量及根际分泌物有关.至于水稻根系生理过程对 PCP 在土壤中的迁移转化过程的影响程度还需要进一步的研究.

2.5 种稻对土壤中 PCP 还原脱氯降解的影响

由图 5(a)可知,在未种稻情况下,4 种长期施肥处理表层土壤中 2,3,4,5-TeCP 含量均显著高于 3,4,5-TCP 的含量,在 CK、N、OM 和 $N + OM$ 处理表层

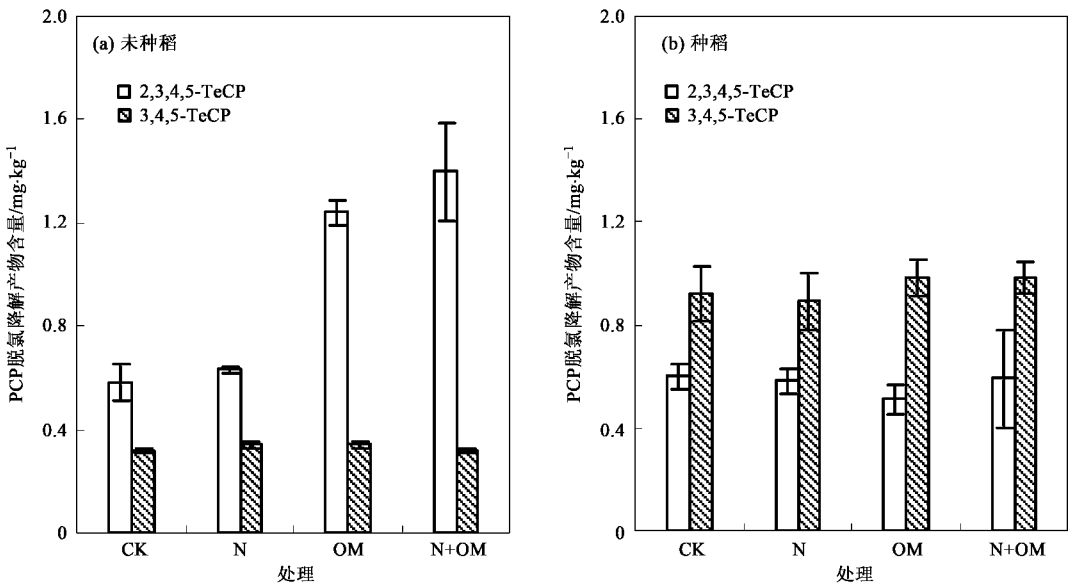


图 5 表层土壤中 PCP 脱氯产物的含量

Fig.5 Concentrations of dechlorinated metabolites of PCP in surface soil

土壤中两者的比值($C_{3,4,5-TCP}/C_{2,3,4,5-TeCP}$)分别为 0.55、0.54、0.28 和 0.23.但是由图 5(b)可知,在种稻情况下,4 种长期施肥处理表层土壤中 3,4,5-TCP 含量均显著高于 2,3,4,5-TeCP 的含量,在 CK、N、OM 和 $N + OM$ 处理表层土壤中两者的比值($C_{3,4,5-TCP}/C_{2,3,4,5-TeCP}$)分别为 1.53、1.53、1.9 和 1.67.相关研究表明,PCP 在土壤中脱氯降解和土壤全 C、全 N、全 P、微生物生物量碳及其活性等有关^[5].在未种稻的情况下,PCP 还原脱氯生成 2,3,4,5-TeCP 的速率大于 2,3,4,5-TeCP 向 3,4,5-TCP 转化的速率,最终导

致土壤中 2,3,4,5-TeCP 含量大于 3,4,5-TCP 的含量.而种植水稻后,虽然水稻通过发育的通气组织输送氧气进入水稻根部,但是只能使水稻的根际处于氧化微环境,而根际以外的本体土壤仍处于厌氧状态.刘志光等^[25]测得未受根际影响的水稻土的 Eh 值约为 -100 mV,而根际密集处的土壤 Eh 值可达 150~250 mV.根系分泌的小分子有机酸向根际四周呈辐射扩散,提供本体土壤中微生物呼吸所需碳源和氮源,从而增加和激发土壤微生物的生物量和活性,而本体土壤仍然处于厌氧状态,可能加速

2,3,4,5-TeCP向 3,4,5-TCP转化.从而导致在种植水稻的情况下,3,4,5-TCP是 PCP 降解的主要产物.

2.6 长期施肥对还原脱氯降解的影响

由图 5(a)可知,在未种稻情况下,在 OM 和 N + OM 处理中,土壤中 2,3,4,5-TeCP 含量高达 1.24 和 1.40 mg/kg,显著高于 CK(0.58 mg/kg)和 N(0.63 mg/kg)的 2 个处理;3,4,5-TCP 含量在 4 种长期施肥处理中并没有显著差异,其值在 0.32 ~ 0.34 mg/kg 之间.由图 5(b)可知,在种稻情况下,2,3,4,5-TeCP 含量在 4 种长期施肥处理中没有显著差异,3,4,5-TCP 含量在 4 种长期施肥处理中也没有显著差异,均值分别为 0.57 和 0.94 mg/kg.由此可知,长期不同施肥对 PCP 的脱氯降解没有明显的规律.笔者认为 PCP 在土壤中的脱氯降解主要受氧化还原电位控制.可以这样理解:由于本试验中,在整个水稻生长周期内稻田处于淹水 and 非淹水交替状态.在 0 ~ 50 d 田间微域基本处于淹水状态,PCP 脱氯降解生成 2,3,4,5-TeCP 和 3,4,5-TCP,50 d 后土壤基本处于干涸状态,可能使表层土壤中生成的脱氯降解产物发生氧化降解.

从理论上说,PCP 的还原脱氯降解产物有 19 种.其中包括 3 个四氯酚、6 个三氯酚、6 个二氯酚、3 个氯酚和苯酚.但是本实验在表层土壤中只检测到 PCP 的羟基邻位脱氯产物 2,3,4,5-TeCP,以及 2,3,4,5-TeCP 的羟基邻位脱氯产物 3,4,5-TCP.原因可能是脱去邻位的氯所需能量最低,对位次之,脱间位氯所需能量最高^[26].

另外,表层土壤中只检测到 2,3,4,5-TeCP 和 3,4,5-TCP.其可能的原因是在稻田生态系统中五氯酚还原脱氯终止到三氯代的阶段;或者是生成更低氯代的酚类和土壤组分(有机质)形成结合残留态,未被超声萃取^[20].

3 结论

(1) 长期单施有机肥或无机有机肥配施显著增加土壤微生物生物量碳和微生物活性,但是长期单施尿素对微生物生物量碳和土壤微生物活性并没有显著的影响.

(2) 到收割水稻时,在未种稻情况下,在 CK、N、OM 和 N + OM 处理表层土壤中可提取 PCP 残留分别为 28.3、34.2、19.3 和 18.7 mg/kg,在亚表层土壤中可提取 PCP 残留分别为 6.3、9.1、5.1 和 4.1 mg/kg;在种稻情况下表层土壤中可提取 PCP 残留分别为 19.4、30.9、16.7 和 8.7 mg/kg,在亚表层土壤

中可提取 PCP 残留分别为 3.7、6.1、2.6 和 2.8 mg/kg.结果表明,长期单施有机肥或无机有机肥配施显著加速表层土壤中 PCP 的消解,减缓表层土壤中 PCP 向下迁移;长期施尿素抑制表层土壤中 PCP 的消解,加速表层土壤中 PCP 向下迁移.与未种稻相比,种稻对表层土壤中 PCP 的消解呈现不同程度的促进作用,除 N 处理外,在 3 种长期施肥处理(CK、OM、N + OM)中均达到显著的水平.

(3) 无论种稻与否,PCP 在稻田系统中均能发生还原脱氯降解生成 2,3,4,5-TeCP 和 3,4,5-TCP;在未种稻情况下,2,3,4,5-TeCP 是 PCP 还原脱氯降解的主要产物,而在种植水稻的情况下,3,4,5-TCP 是 PCP 还原脱氯降解的主要产物.结果表明种植水稻加速 2,3,4,5-TeCP 向 3,4,5-TCP 转化.

参考文献:

[1] Banerji S K, Wei S M. Pentachlorophenol interactions with soil [J]. Water, Air Soil Pollut, 1993, **69**(1-2): 149-163.

[2] Kitunen V H, Valo R J, Salkinoja-Salonen M S. Contamination of soil around wood-preserving facilities by polychlorinated aromatic compounds [J]. Environ Sci Technol, 1987, **21**(1): 96-101.

[3] Ferro A M, Ronald C S, Bruce B. Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil [J]. J Environ Qual, 1994, **23**(2): 272-279.

[4] Bellin C A, O'Connor G A. Plant uptake of pentachlorophenol from sludge-amended soils [J]. J Environ Qual, 1990, **19**(3): 598-602.

[5] D'Angelo E M, Reddy K R. Aerobic and anaerobic transformation of pentachlorophenol in wetland soils [J]. Soil Sci Soc Am J, 2000, **64**(3): 933-943.

[6] Yoshida N, Yoshida Y, Handa Y, *et al*. Polyphasic characterization of a PCP-to-phenol dechlorinating microbial community enriched from paddy soil [J]. Sci Total Environ, 2007, **381**(1-3): 233-242.

[7] 张超兰,徐建明.氮磷无机营养物质对莠去津在土壤中消解的影响研究[J].农业环境科学学报,2007,**26**(5): 1694-1697.

[8] Breedveld G D, Sparrevik M. Nutrient-limited biodegradation of PAH in various soil strata at creosote contaminated site[J]. Biodegradation, 2000, **11**(6): 391-399.

[9] Houot S, Barriuso E, Bergheaud V. Modification to atrazine degradation pathways in a loamy soil after addition of organic amendments[J]. Soil Biol Biochem, 1998, **30**(14): 2147-2157.

[10] Hance R J. The effect of nutrients on the decomposition of the herbicide atrazine and linuron incubated with soil [J]. Pestic Sci, 1973, **4**(6): 817-822.

[11] 王军,朱鲁生,谢慧,等. POPs 污染物莠去津在长期定位施肥土壤中的残留动态[J].环境科学,2007,**28**(12): 2821-2826.

[12] 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.

[13] 孙磊,蒋新,周健民,等.红壤中痕量五氯酚的气相色谱法测定[J].分析化学,2003,**31**(6): 716-719.

- [14] 杜丽娟, 文启孝, 张晓华. 应用费尔思法测定氯化钠盐土或底土中的有机碳[J]. 土壤, 1982, **14**(4): 149-157.
- [15] Kaur K, Kapoor K K, Gupta A P. Impact of organic manures with and without mineral fertilizers on soil chemical and biological properties under tropical conditions [J]. J Plant Nutri Soil Sci. 2005, **168**(1): 117-122.
- [16] Mastro R E, Chhonkar P K, Singh D. Changes in soil biological and biochemical characteristics in a long-term field trial on a sub-tropical inceptisol [J]. Soil Biol Biochem, 2008, **38**(7): 1577-1582.
- [17] Mandal A, Patra A K, Singh D, *et al.* Effect of long-term application of manure and fertilizer on biological and biochemical activities in soil during crop development stages [J]. Biores Technol, 2007, **98**(18): 3585-3592.
- [18] Jackson L E, Calderon F J, Steenwerth K L, *et al.* Responses of soil microbial processes and community structure to tillage events and implications for soil quality [J]. Geoderma, 2003, **114**(3-4): 305-317.
- [19] Enwall K, Nyberg K, Bertilsson S, *et al.* Long-term impact of fertilization on activity and composition of bacterial communities and metabolic guilds in agricultural soil [J]. Soil Biol Biochem, 2007, **39**(1): 106-115.
- [20] Weiss U M, Scheunert I, Klein W, *et al.* Fate of pentachlorophenol-¹⁴C in soil under controlled conditions [J]. J Agric Food Chem, 1982, **30**(6): 1191-1194.
- [21] Nakamura T, Motoyama T, Suzuki Y, *et al.* Biotransformation of pentachlorophenol by Chinese chive and a recombinant derivative of its rhizosphere-competent microorganism, *Pseudomonas gladioli* M-2196 [J]. Soil Biol Biochem, 2004, **36**(5): 787-795.
- [22] 张逸飞, 钟文辉, 李忠佩, 等. 长期不同施肥处理对红壤性水稻土酶活性及生物群落功能多样性的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2006, **22**(4): 39-44.
- [23] He Y, Xu J M, Tang C X, *et al.* Facilitation of pentachlorophenol degradation in the rhizosphere of ryegrass (*Lolium Perenne* L.) [J]. Soil Biol Biochem, 2005, **37**(11): 2017-2024.
- [24] Tessa M, Barbara A, Siva S, *et al.* Phytoremediation and long-term site management of soil contaminated with pentachlorophenol (PCP) and heavy metals [J]. J Environ Manage, 2006, **79**(3): 232-241.
- [25] 刘志光, 于天仁. 土壤电化学性质的研究. II 微电极方法在土壤研究中的应用[J]. 土壤学报, 1983, **11**: 160-170.
- [26] Takeuchi R, Yuichi S, Takao Y, *et al.* Anaerobic transformation of chlorophenols in methanogenic sludge unexposed to chlorophenols [J]. Chemosphere, 2000, **41**(9): 1457-1462.