

沉积物中有机质及金属水合氧化物对 γ -666、 p,p' -DDT 缺氧生物降解性影响

赵旭, 全燮*, 赵慧敏, 陈硕, 陈景文, 赵雅芝(大连理工大学环境科学与工程学院, 大连 116012, E-mail: xiequan@mail.dlut.ln.cn)

摘要:通过逐级去除辽河流域沉积物中有机质、水合铁、铝、锰氧化物, 考察了沉积物中有机质和金属水合氧化物对 γ -666、 p,p' -DDT 的缺氧生物降解的影响。结果表明, γ -666、 p,p' -DDT 的缺氧生物降解均符合准一级动力学方程。在无外加碳源的原沉积物中准一级动力学常数分别为 $0.020 d^{-1}$ 、 $0.009 d^{-1}$ 。外加碳源后, γ -666、 p,p' -DDT 在原沉积物中的准一级动力学常数分别为 $0.071 d^{-1}$ 、 $0.054 d^{-1}$; 在去除有机质的沉积物中为 $0.047 d^{-1}$ 、 $0.037 d^{-1}$; 在同时去除有机质和金属水合氧化物的沉积物中为 $0.067 d^{-1}$ 、 $0.059 d^{-1}$ 。表明沉积物中的有机质促进了 γ -666、 p,p' -DDT 的缺氧生物降解性, 而金属水合氧化物对 γ -666、 p,p' -DDT 的生物降解性有一定抑制。

关键词:缺氧降解; 有机质; 金属水合氧化物; γ -666; p,p' -DDT

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)03-04-0115

The Effects of Organic Matter and Hydrous Metal Oxides on the Anaerobic Degradation of γ -666, p,p' -DDT in Liaohe River Sediments

Zhao Xu, Quan Xie, Zhao Huimin, Chen Shuo, Chen Jingwen, Zhao Yazhi (School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China E-mail: xiequan@mail.dlut.ln.cn)

Abstract: Effects of organic matter and active Fe, Al, Mn oxides on the anaerobic degradation of γ -666, p,p' -DDT were investigated by means of removing organic matter and hydrous metal oxides in Liaohe River sediments sequentially. The results showed that the anaerobic degradation of γ -666, p,p' -DDT followed pseudo-first order kinetics in different sediments; but, the extents and rates of degradation were different, even the other conditions remained same. Anaerobic degradation rates of γ -666, p,p' -DDT were $0.020 d^{-1}$, $0.009 d^{-1}$ respectively for the sediments without additional carbon resources. However, with additional carbon resources, the anaerobic degradation rates of γ -666, p,p' -DDT were $0.071 d^{-1}$ and $0.054 d^{-1}$ in the original sediments respectively. After removing organic matter, the rates were decreased to $0.047 d^{-1}$, $0.037 d^{-1}$. In the sediments removed organic matter and hydrous metal oxides, the rates were increased to $0.067 d^{-1}$, $0.059 d^{-1}$. This results indicated that organic matter in the sediments accelerated the anaerobic degradation of γ -666, p,p' -DDT; the hydrous metal oxides inhibited the anaerobic degradation of γ -666 and p,p' -DDT.

Keywords: anaerobic degradation; organic matter; hydrous metal oxides; γ -666; p,p' -DDT

γ -666、 p,p' -DDT 作为高效的有机氯杀虫剂曾得到广泛的应用, 虽早已禁止使用, 但这类化合物在环境中理化性质非常稳定, 脂溶性很强, K_{OW} (辛醇-水分配系数) 很大, 易在环境中积累, 很难分解, 并且它们还是内分泌干扰物, 当长期低剂量存在时, 容易使人和生物的内分泌紊乱^[1,2]。进入沉积物中的 γ -666、 p,p' -DDT 同沉积物物质和生物发生各种反应, 不断进行迁移转化。对于多氯代有机物在沉积物中缺氧生物降解已有报道^[3]。但沉积物中有机质和水合金属氧化物对缺氧降解影响国内未见报道。本研究取辽河流域表层沉积物, 逐级去除了沉积物中的有机质和金属水合氧化物, 考

查了沉积物中有机质和金属水合氧化物对 γ -666、 p,p' -DDT 的缺氧生物降解的影响。这不仅在一定程度上揭示了这类化合物在沉积物中的迁移转化行为, 而且为沉积物的人工生物修复技术的开发提供了科学依据。

1 实验材料和方法

1.1 沉积物分级实验

Tessier^[4]等人在研究重金属离子在天然沉积物上

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29777002); 教育部重点基金资助项目(00028)

作者简介: 赵旭(1976~), 男, 辽宁海城, 在读硕士生。

收稿日期: 2001-05-30; 修订日期: 2001-07-06

* 通讯联系人

吸附时,提出了对天然沉积物化学逐级提取程序.本文所用的沉积物采自辽河流域砂山界段,取表层沉积物,风干,过 60 目筛,密封避光保存备用.进行理化性质分析,然后采用化学氧化法去除其中的有机质,化学络合法去除水合金属氧化物.具体化学处理方法详见文献[5].用这种方法制备出原沉积物,去除有机质,去除有机质和金属水合氧化物的沉积物样品,对 γ -666、 p,p' -DDT 进行缺氧生物降解实验.

1.2 生物培养实验方法

γ -666(纯度 $\geq 99.0\%$), p,p' -DDT(纯度 $\geq 99.0\%$) 由中国环境监测总站提供;在 HPS-280 型生化培养箱中培养,美国 HP6890 气相色谱仪(ECD 检测器, Ni^{63}) 定量分析.气相色谱仪的操作条件为:进样采用不分流方法;载气为 He;气化室温度为 250 $^{\circ}C$;炉温采用程序升温;检测器温度为 350 $^{\circ}C$;进样量 1 μL .

1.3 培养及分析方法

在 100 mL 磨口三角瓶中依次定量加入去离子水,无机盐溶液,乙酸钠溶液, VB_{12} 溶液,然后准确加入 20 μL 500 mg/L 的 γ -666/ p,p' -DDT 异辛烷溶液,10.0 g 沉积物,则每个三角瓶内 DDT 浓度为 1 $\mu g/g$,加入 10 mL 接种菌液(接种污泥取自大连金州一堆粪池).将三角瓶常温下置于恒温摇床上振荡 2h,然后连续吹入氮气 5 min,立即加塞,用聚四氟乙烯生料带将待测样品密封,置于恒温培养箱(22 ± 1 $^{\circ}C$) 中培养,定期取样分析. γ -666、 p,p' -DDT 同时培养一个月,同时取样,时间间隔为 0,2,4,6,10,15,20,25,31 天.

取出的样品中加入 40 mL 有机萃取剂(石油醚:丙酮 = 1:1,体积比),在恒温摇床上室温振荡 2h,然后超声萃取 0.5h,离心分离 15 min(转速为 6000r/min),将上清液用去离子水萃取 2 次.有机相经无水硫酸钠脱水后定容至 50 mL,用 HP6890GC 气相色谱仪进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 沉积物理化性质分析及化学处理

具体的测定结果见表 1,表 2 和图 1.

表 1 沉积物理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of sediments

水合氧化锰/ $mg \cdot kg^{-1}$	65.60	pH	7.82
水合氧化铁/ $g \cdot kg^{-1}$	1.0	总氮/ $g \cdot kg^{-1}$	1.7
水合氧化铝/ $g \cdot kg^{-1}$	2.9	总磷/ $g \cdot kg^{-1}$	1.4
粒度(重力沉降)/%		硫化物/ $g \cdot kg^{-1}$	16.5
粉砂	69.2	有机质/ $g \cdot kg^{-1}$	28.3
粘土	61.8	含水量/%	2.21
砂粒	4.6	碳酸盐/ $g \cdot kg^{-1}$	48.7

表 2 处理前后沉积物中各组分含量

Table 2 The contents of the components in original and the chemical treated sediments

沉积物组分	处理前	处理后	去除率/%
有机质/ $g \cdot kg^{-1}$	28.3	9.2	67.5
水合氧化锰/ $mg \cdot kg^{-1}$	65.60	4.26	93.5
水合氧化铁/ $g \cdot kg^{-1}$	1.0	0.2	80.0
水合氧化铝/ $g \cdot kg^{-1}$	2.9	0.3	89.7

2.2 生物降解实验结果

(1) 分析方法的回收率 本实验对辽河流域沉积物中的 γ -666、 p,p' -DDT 提取采用超声波萃取法.回收率在各级沉积物样品中有所不同,但相差不大.并且 p,p' -DDT 的回收率低于 γ -666,但均达到 85% 以上.

(2) 沉积物中有机质对 γ -666、 p,p' -DDT 缺氧生物降解的影响 为了考察沉积物中有机质对 p,p' -DDT、 γ -666 的缺氧生物降解的影响,首先在没有加乙酸钠碳源和加乙酸钠碳源 2 种原沉积物中进行生物降解实验.实验结果见图 1 和 2.接着在原沉积物中和去除有机质的沉积物中,外加乙酸钠碳源时进行对照实验,结果见图 3 和图 4.

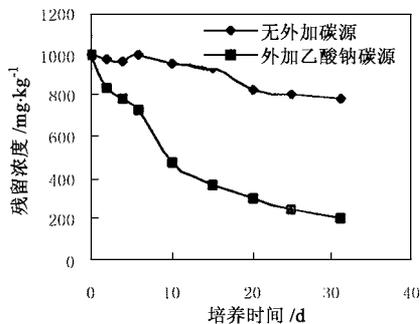


图 1 碳源对 p,p' -DDT 缺氧降解的影响

Fig. 1 Effects of carbon sources on anaerobic degradation of p,p' -DDT

同时还对 γ -666、 p,p' -DDT 的缺氧生物降解动力学进行了研究.结果发现,在以上 3 种情况下 γ -666、 p,p' -DDT 的缺氧生物降解均符合准一级反应动力学($\alpha < 0.01$ 水平显著),具体结果见表 3.

实验结果表明,在缺氧条件下,无外加碳源时 γ -666、 p,p' -DDT 的降解缓慢,降解的动力学常数分别为 0.020 d^{-1} 和 0.009 d^{-1} .外加碳源后,降解的动力学常数分别提高到 0.071 d^{-1} 和 0.054 d^{-1} ,而去除有机质后,降解的动力学常数降低到 0.047 d^{-1} 和 0.037 d^{-1} ,并且 p,p' -DDT 的降解滞后 10d 左右.可见沉积物中有机质提高了 γ -666、 p,p' -DDT 的缺氧生物降解性,当去除了

沉积物中 67.4%(质量分数)的有机质时,γ-666、p,p'-DDT 一级降解动力学常数减为原来的 66.2%、68.5%。

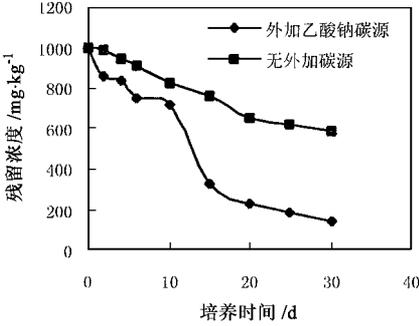


图 2 碳源对 γ-666 的缺氧降解的影响

Fig.2 Effects of carbon sources on anaerobic degradation of γ-666

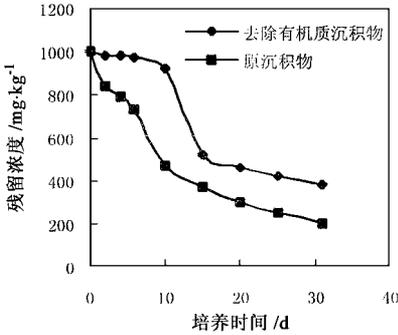


图 3 有机质对 p,p'-DDT 的生物降解的影响

Fig.3 Effects of organic matter on anaerobic degradation of p,p'-DDT

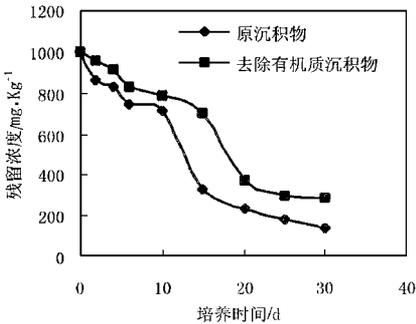


图 4 有机质对 γ-666 的生物降解的影响

Fig.4 Effects of organic matter on anaerobic degradation of γ-666

沉积物有机质主要是指腐殖质以及其他有机化合物,腐殖质主要包括胡敏素、富里酸、胡敏酸,有研究表明沉积物中的腐殖质对于细胞的生长繁殖具有很好的生理效应^[6],而其它化合物有碳水化合物、蛋白质、肽

类、氨基酸、色素以及低分子量的有机物质,这些物质可以为微生物生长提供碳源和能源,对微生物的数量和活性有直接的影响^[7]。Meredith^[8]研究表明,沉积物中自然有机物质的可溶部分溶解在水相中,可以为微生物的代谢提供能源。

表 3 γ-666、p,p'-DDT 的降解动力学方程

Table 3 The kinetic equations of anaerobic degradation of γ-666、p,p'-DDT in sediments under different conditions

沉积物样	动力学方程	相关系数 R ²
原沉积物(无外加碳源 γ-666)	$y=0.020x+6.921$	0.976
原沉积物(加碳源 γ-666)	$y=0.071x+6.980$	0.969
去除有机质(加碳源 γ-666)	$y=0.047x+7.003$	0.936
原沉积物(无外加碳源 p,p'-DDT)	$y=0.009x+6.924$	0.916
原沉积物(加碳源 p,p'-DDT)	$y=0.054x+6.874$	0.976
去除有机质(加碳源 p,p'-DDT)	$y=0.037x+6.990$	0.912

Samantha^[9]的研究说明,沉积物中的自然有机物质加速了十二烷基钠的生物降解,本实验结果显示,无外加碳源时 γ-666、p,p'-DDT 可以进行缓慢的缺氧生物降解,p,p'-DDT 的降解较缓慢而 γ-666 经过一个月以后降解率为 41.2%。这表明沉积物中的有机质被分解 γ-666、p,p'-DDT 的微生物所利用,作为生长基质,在同样加入碳源的情况下,去除有机质的沉积物中 γ-666、p,p'-DDT 的降解明显慢于原沉积物,这说明有机质和外加的碳源共同作用,参与了微生物的代谢活动,提高了微生物对 γ-666、p,p'-DDT 的生物降解活性,从而促进了 γ-666、p,p'-DDT 的生物降解。

(3)水合金属氧化物对 γ-666、p,p'-DDT 缺氧生物降解的影响 对去除有机质的沉积物,进一步去除了水合铁、铝、锰氧化物,去除率均超过 80%。然后进行生物缺氧降解实验,考察了降解速率和降解的动力学方程,实验结果见图 5、6 和表 4。

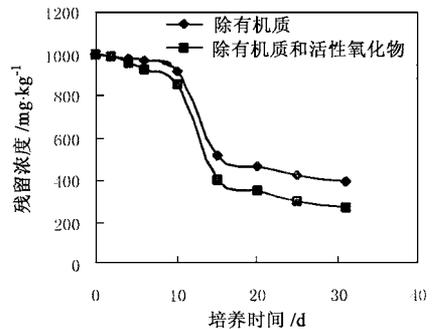


图 5 水合金属氧化物对 p,p'-DDT 降解的影响

Fig.5 Effects of hydrated metal oxides on anaerobic degradation of p,p'-DDT

由此可以看出,与单纯去除有机质相比,在去除有机质和水合金属氧化物的沉积物中 γ -666、p,p'-DDT 的降解明显加快.降解的动力学常数由原来的 0.047d^{-1} 和 0.037d^{-1} 分别提高到 0.067d^{-1} 和 0.059d^{-1} .这表明,沉积物中的水合金属氧化物不利于 γ -666、p,p'-DDT 的缺氧生物降解.沉积物中的水合铁、铝、锰氧化物是除粘土矿物以外的另一类重要的无机自然胶体.水合金属氧化物的表面存在着大量的表面电荷和表面能^[10],将其去除以后使得沉积物中的氧化还原电势由 196mV 降低到 101mV ,而氧化还原电位降低有利于厌氧菌的生长繁殖.并且 γ -666、p,p'-DDT 的生物降解是一个生物氧化还原过程,当体系中的氧化还原电位降低以后,有利于反应的进行,加速了这类化合物的生物降解.因此去除水合金属氧化物提高了微生物对 γ -666、p,p'-DDT 的生物可降解性.

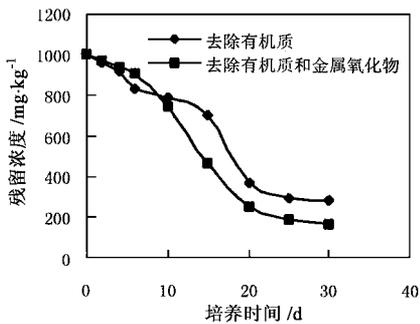


图 6 沉积物金属氧化物对 γ -666 降解的影响

Fig. 6 Effects of hydrated metal oxides on anaerobic degradation of γ -666

表 4 γ -666、p,p'-DDT 在不同沉积物的降解动力学方程

Table 4 The kinetic equations of anaerobic degradation of γ -666、p,p'-DDT in different sediments

沉积物样(加碳源)	动力学方程	相关系数 R^2
去除有机质(γ -666)	$y=0.047x+7.003$	0.936
去除有机质和水合金属氧化物(γ -666)	$y=0.067x+7.074$	0.964
去除有机质(p,p'-DDT)	$y=0.037x+6.990$	0.912
去除有机质和水合金属氧化物(p,p'-DDT)	$y=0.059x+7.012$	0.923

3 结论

在缺氧情况下,辽河流域沉积物中 γ -666、p,p'-DDT 缺氧生物降解遵循准一级反应动力学.在无外加碳源的原沉积物 γ -666、p,p'-DDT 的降解动力学常数分别为 0.020d^{-1} 、 0.071d^{-1} .外加碳源后,原沉积物、去除有机质、去除有机质和水合金属氧化物的 3 种沉积物样中, γ -666 的降解动力学常数分别为 0.071d^{-1} 、 0.047d^{-1} 、 0.067d^{-1} ;p,p'-DDT 的降解动力学常数依次为 0.054d^{-1} 、 0.037d^{-1} 、 0.059d^{-1} ;在 $\alpha < 0.01$ 的水平显著.实验结果表明,沉积物中的有机质可作为微生物的生长能源并且与外加的乙酸钠碳源共同作用,提高了 γ -666、p,p'-DDT 的缺氧生物降解性.而去除水合金属氧化物后降低了体系的氧化还原电位,有利于厌氧微生物的生长和还原反应的进行,从而提高了 γ -666、p,p'-DDT 的缺氧生物可降解性.

参考文献:

- 1 Kavlock R J. Overview of endocrine disruptor research activity in the United States. *Chemosphere*, 1999, **39**(8):1228.
- 2 Willett Kristine et al. A differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(15):2198.
- 3 Nies L et al. Effects of Organic substrates on Degradation of Anchor 1242 in Anaerobic Sediments. *Appl. Environ. Microcol.*, 1990, **56**(9):2612~2617.
- 4 Tessier A, P G C Campbell, M Blsson. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7):844~850.
- 5 薛大明,全燮等.沉积物的逐级分离与硝基苯的吸附. *环境化学*, 1994, **13**(2):107~112.
- 6 M.斯尼茨尔, S. U. 汉.环境中的腐植物质.北京:化学工业出版社, 5.
- 7 王家玲主编.环境微生物学.北京:高等教育出版社, 1998. 55.
- 8 Meredith C E, Radosevich M. J. *Environ. Sci., Health Part B*. 1998, **33**:17~36.
- 9 Samantha J M et al. Role of Natural Organic Matter in Accelerating Bacterial Biodegradation of Sodium Dodecyl Sulfate in Rivers. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(11):2240.
- 10 金相灿主编.沉积物污染化学.北京:中国环境科学出版社, 1992. 39~61.