

(HUANJING KEXUE)

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办



### ₩ 姥 # 季 (HUANJING KEXUE)

#### ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期 2012年1月15日

#### 目 次

```
北京上甸子站气相色谱法大气 CH4 和 CO 在线观测方法研究 ··········· 汪巍,周凌晞,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征 … 段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究……………………………… 王灿,席劲瑛,胡洪菅,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征 …………………………… 丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素 ……… 蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春凤(48)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟 …………… 马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究 ………………… 侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析 …………………… 张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
Pd/TiO, 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究 ··················· 张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响 ·························· 冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价……………………………… 宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析 ……………………………… 曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
pH 及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 ············· 庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
在在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究 …… 吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用 ……………… 徐仁却,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究…………… 廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究 ……………………………………陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究…………………………… 贾慧, 武晓峰, 胡黎明, 刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法 …… 宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数 ·························· 王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响 ………………… 董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响 …………… 刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究………………………………………………… 曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究…… 杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
·································李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
······王学形,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险……………………………………………刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价 ……… 刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锑矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 …… 项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 ……………… 吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复 …… 付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
Zn(Ⅱ)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响 ······· 黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究 ………………… 张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构 …… 满鹏, 齐鸿雁, 呼庆, 马安周, 白志辉, 庄国强(305)
黄土高原六道沟流域 8 种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究 ···················· 封晔, 唐明, 陈辉, 丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析 …………………………………………… 张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响 …………………… 赵磊, 王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)
         《环境科学》征订启事(19) 信息(47,70,202,304)
《环境科学》征稿简则(7)
```

# 生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法

宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新\*

(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)

摘要:通过室内培养实验,设定对照和添加 1% 小麦秸秆生物质炭处理,研究生物质炭对土壤中氯苯类物质老化残留的影响,并通过丁醇、HPCD 和 Tenax 这 3 种化学提取方法以及蚯蚓富集实验评价土壤中氯苯类物质生物有效性的变化. 老化 4 个月后,对照处理中六氯苯、五氯苯和 1,2,4,5-四氯苯的残留率分别为 29. 87%、18. 02%、5. 16%,而添加 1% 生物质炭处理中六氯苯、五氯苯和 1,2,4,5-四氯苯的残留率分别为 68. 25%、61. 32% 和 58. 02%,表明添加生物质炭能够抑制氯苯的消减. 丁醇、HPCD 和 Tenax 提取和蚯蚓富集实验结果表明,添加生物质炭显著降低土壤中氯苯的生物有效性(P < 0. 05),并随老化时间延长,降低效果更为显著. 不同提取剂对氯苯的提取效率不同,丁醇和 Tenax 对氯苯的提取率为六氯苯 > 五氯苯 > 1,2,4,5-四氯苯,而 HPCD 对氯苯的提取率为 1,2,4,5-四氯苯 > 五氯苯 > 六氯苯. 添加生物质炭可显著降低蚯蚓对氯苯的生物富集因子(P < 0. 05). 本研究表明,生物质炭能降低土壤中有机污染物的生物有效性,但高污染残留存在潜在的环境风险.

关键词:生物质炭:土壤:氯苯;生物有效性:化学提取:蚯蚓富集

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0169-06

# Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil

SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, GU Cheng-gang, XIE Zu-bin, JIANG Xin (State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract**: A laboratory experiment was conducted to study the influence of biochar on the residues of chlorobenzenes (CBs) in soil. Two treatments as the control and the addition of 1% wheat straw biochar were designed. Three chemical extractions as butanol, HPCD and Tenax extractions and earthworm accumulation were used to assess the changes of the bioavailability of CBs in soil. The results showed that the residues of HCB, PeCB and 1,2,4,5-TeCB in the control were 29.87%, 18.02% and 5.16% after 4 months incubation, however, the residues of HCB, PeCB and 1,2,4,5-TeCB in biochar amended soil were 68.25%, 61.32% and 58.02%, respectively, indicating that biochar amendment would inhibit the dissipation of CBs in soil. Butanol, HPCD and Tenax extraction as well as earthworm accumulation results demonstrated that the bioavailability of CBs in soil was significantly affected by biochar amendment (P < 0.05). With aging time increase, the biochar amendment significantly lowered the bioavailability of CBs. The extraction ratios differed among different chemical extraction methods. The extraction ratio was HCB > PeCB > 1,2,4,5-TeCB for butanol and Tenax extraction, while 1,2,4,5-TeCB > PeCB > HCB for HPCD extraction. The bioaccumulation factor of CBs by earthworm was significantly lower in biochar amended soil compared to the control (P < 0.05). This study showed that the biochar could reduce the bioavailability of organic pollutants, however, the high residues of the pollutants in soil showed potential environmental risk.

Key words: biochar; soil; chlorobenzenes (CBs); bioavailability; chemical extraction; earthworm accumulation

近年来,农作物秸秆在厌氧条件下低温热解产生的生物质炭成为研究的热点之一<sup>[1,2]</sup>.生物质炭是土壤中稳定的碳源,不易被微生物分解<sup>[3]</sup>,施用生物质炭有利于增加土壤固碳量,减少温室气体排放<sup>[4]</sup>.生物质炭富含作物生长所需的各种营养元素从而可以提高土壤肥力<sup>[5]</sup>.生物质炭有着巨大的比表面积和微孔结构,表面官能团丰富,其对污染物有着很强的吸附能力<sup>[6]</sup>.生物质炭可以吸附甲苯、苯等极性、非极性有机污染物<sup>[6]</sup>.土壤中施入 0.1%~1% 小麦秸秆生物质炭后,其对除草剂敌草隆的吸附

效率是普通土壤的 400~2 500倍<sup>[7]</sup>. 添加生物质炭能够显著降低土壤中菲、苯腈等的矿化率<sup>[8,9]</sup>,降低土壤中五氯酚的解吸速率<sup>[10]</sup>. 可以推测,由于生物质炭对土壤中有机污染物吸附/解吸的影响,生物质炭必将对土壤中污染物的生物有效性产生影响. 但

收稿日期: 2011-02-18; 修订日期: 2011-05-12

基金项目: 中国科学院知识创新工程青年人才类重要方向项目 (KZCX2-EW-QN403); 国家自然科学基金重点项目 (41030531); 江苏省自然科学基金项目(BK2010608); 美国 Blue Moon Fund 项目

作者简介: 宋洋(1986~),男,博士研究生,主要研究方向为土壤化 学与污染控制技术,E-mail; ysong@ issas. ac. cn

\* 通讯联系人, E-mail: jiangxin@ issas. ac. cn

是,有关生物质炭对土壤中有机污染物生物有效性 的影响研究鲜见报道.

土壤中有机污染物的生物有效性是其在土壤中的重要环境效应之一[11]. 生物有效性是指化学物质被生物吸收和可能的毒性,反映了一定时间内化学物质从环境介质中穿过生物膜进入生物体的量[12]. 目前,对有机污染物生物有效性的评价方法主要有生物方法和化学提取方法,化学提取方法由于其快速简便的特点受到广泛关注[13,14]. 常用的化学提取方法有温和溶剂提取(如丁醇提取)、固相萃取(如Tenax,XAD树脂提取)等[15],研究表明,化学提取与土壤中污染物的微生物降解、蚯蚓富集和植物吸收等具有很好的相关性[13~15],但化学提取方法对土壤中氯苯类化合物(CBs)生物有效性的研究报道较少.

氯苯类化合物广泛应用于染料、医药、农药、有机合成等工业中<sup>[16]</sup>,由于其广泛使用,在土壤、水体、沉积物、活性污泥等环境介质中均已有检出<sup>[17,18]</sup>.六氯苯(HCB)、五氯苯(PeCB)已被斯德哥

尔摩公约列为持久性有机污染物(POPs)<sup>[19]</sup>.同时, 六氯苯、五氯苯、1,2,4,5-四氯苯(1,2,4,5-TeCB) 和1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB)也已被美国环境保护 署(US EPA)列入31 种优先控制污染物名单<sup>[20]</sup>.

本研究以氯苯为氯代有机污染物代表,分析了 秸秆生物质炭对氯苯老化残留的影响,并采用丁醇、 HPCD 和 Tenax 这 3 种化学提取方法和蚯蚓富集实 验评价土壤中氯苯的生物有效性,以期阐明生物质 炭对土壤中有机污染物生物有效性的影响作用.

#### 1 材料与方法

#### 1.1 供试土壤和生物质炭性质

供试土样选自南京八卦洲旱地农田土壤.取0~20 cm 表层土,风干后,过2 mm 筛. 小麦秸秆生物质炭采用低温热解法制备,首先将秸秆在80℃下烘干12 h,之后转移至炭化炉中. 初始炉温200℃,程序升温至300℃然后至500℃并保持1.5 h 直至无烟冒出.冷却后研磨,过0.25 mm 筛. 土壤和生物质炭的基本理化性质见表1,具体分析方法见文献[6,21].

表 1 供试土壤和生物质炭理化性质

类型	pН	有机质 /g•kg <sup>-1</sup>	全碳 /%	全氮 /g·kg <sup>-1</sup>	全磷 /g·kg <sup>-1</sup>	全钾 /g·kg <sup>-1</sup>	黏粒 /%	粉粒 /%	砂粒 /%	比表面积 /m²·g <sup>-1</sup>	孔体积 /cm³·g <sup>-1</sup>
土壤	7. 35	23. 05	_	1. 32	1. 21	15. 94	16. 47	52. 23	31. 3	_	_
生物质炭	10.51	_	48. 53	4. 60	1. 10	52. 41	_	_	_	4. 25	0.0051

#### 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;安捷伦 7683 自动进样器(Agilent, USA);加速溶剂萃取仪(ASE-2000, Dionex, USA);旋转蒸发仪(RE-3000);恒温振荡器(国华 SHA-C).

六氯苯、五氯苯和 1,2,4,5-四氯苯(纯度 ≥ 99.5%)购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 羟丙基-β-环糊精(HPCD,分析纯)购于上海安谱科技仪器有限公司; Tenax-TA 吸附树脂购于北京康林科技有限责任公司; 其它试剂均为分析纯,购于南京化学试剂有限公司.

#### 1.3 生物质炭对土壤中氯苯老化的影响实验

取一定量氯苯的丙酮溶液,加入到 10 g 土壤中,在通风橱中充分搅拌至丙酮全部挥发,然后将其转移到 188 g 土壤中,以 1%的添加量添加 2 g 生物质炭,充分搅拌混匀,转移至 1 L 广口瓶中,调节土壤含水率为 28%,压实土壤至密度为 1.3 g·cm<sup>-3</sup>,用铝箔封口,置于 25℃下避光老化 1 d 和 4 个月,并以称重法补充土壤含水量.以不添加生物质炭的处

理为对照.每个处理3个重复.老化结束后分别取土样进行土壤中氯苯总量和有效态的提取与测定以及蚯蚓富集实验.

#### 1.4 蚯蚓富集实验

按照文献[13]报道方法,采用蚯蚓富集评价土壤中氯苯的生物有效性.取不同老化时间的土壤25g分别装在100mL小玻璃烧杯中,挑选大小、年龄相近,单一质量约为0.2g的赤子爱胜蚓(Eisenia foetida)10条,加入到烧杯中.调节含水率为田间持水量的80%,并用已打孔的铝箔封口,室温下培养14d.每个处理3个重复.培养结束后,将蚯蚓从土壤中取出,去离子水洗净后放入底部垫有湿润滤纸的培养皿中清肠48h,冷冻干燥后分析其体内氯苯含量.

#### 1.5 土壤和蚯蚓体内氯苯总量的提取与测定

土壤和蚯蚓体内氯苯的总量提取采用加速溶剂 提取方法.取2g土样与5g硅藻土拌匀后装入加速 溶剂萃取仪配置的萃取池中,采用加速溶剂萃取仪 提取.蚯蚓样品提取时称取一定量的蚯蚓放入研钵 中,同时加入等量石英砂和 10 g 烘干的无水硫酸钠,充分混合研磨后采用加速溶剂提取法提取蚯蚓体内 富集的 氯苯. 加速溶剂 提取条件:温度为100%,气压为 $10^7$  Pa. 提取溶剂为体积比为 4:1的正己烷/丙酮.

将提取液用旋转蒸发仪在 45  $^{\circ}$  条件下旋转蒸发至大约  $^{\circ}$   $^{\circ}$ 

#### 1.6 应用于评价生物有效性的化学提取方法

丁醇提取<sup>[14]</sup>:取2g 土样于50 mL 玻璃离心管中,加入15 mL 正丁醇,在振荡器上振荡提取2h后于3000 r·min<sup>-1</sup>转速下离心10 min,弃去上清液,向离心管中加入10 mL 去离子水,漩涡混匀30 s,以清洗残留于土壤中的丁醇,离心10 min 后弃去上清液,用上述加速溶剂提取法测定土样中残留的氯苯,总量减去残留量即为丁醇提取量.

HPCD 提取<sup>[13]</sup>:取 1.5 g 土样于 50 mL 玻璃离心管中,加入 25 mL 50 mmol·L<sup>-1</sup>的 HPCD,振荡提取 24 h,在3 000 r·min<sup>-1</sup>转速下离心 10 min,吸取 10 mL 上清液,用等体积的正己烷涡旋萃取 2 次,每次 2 min.将上层提取液浓缩、纯化、GC 测定. HPCD 中

氯苯浓度与总浓度的比值即为 HPCD 提取率.

Tenax 提取<sup>[13]</sup>:取1g土样于250 mL三角瓶中,加入100 mL去离子水和0.25g Tenax,振荡提取6h,用分液漏斗分离回收Tenax,15 mL去离子水清洗3遍后,用10 mL体积比为1:1的正己烷/丙酮将回收的Tenax超声提取5 min,将提取液浓缩、纯化、GC测定.Tenax中氯苯浓度与总浓度的比值即为Tenax提取率.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 生物质炭对土壤中氯苯老化的影响

氯苯在土壤中的老化残留见表 2. 由于老化1 d 对氯苯浓度变化影响不显著,因此,将老化1 d 处理中氯苯的浓度作为实验初始浓度. 在对照处理中,老化4个月后,HCB、PeCB 和1,2,4,5-TeCB 的残留率分别为 29. 87%、18. 02% 和 5. 16%. 好氧条件下,HCB 难以被微生物降解<sup>[22]</sup>,实验中 HCB 的损失应该主要是由其挥发作用和与土壤有机质紧密结合形成结合残留所致. 低氯代苯挥发性更强,并且微生物可以在好氧条件下将其降解<sup>[23]</sup>,这也是 1,2,4,5-TeCB 残留率最低的原因.

添加 1% 生物质炭处理中,老化 4 个月后 3 种氯苯的残留率分别为 68. 25%、61. 32%、58. 02%,显著高于对照处理(P < 0. 05),这主要是由于生物质炭的吸附作用所致. 研究表明生物质炭具有巨大比表面积并具有孔隙结构<sup>[6]</sup>,对有机污染物具有较强吸附能力,同时,吸附作用使得氯苯在土壤中的生物有效性下降,微生物利用率低从而导致高的残留率.

表 2 氯苯在土壤中的老化1)

Table 2 Aging of chlorobenzenes in soil

<del></del> 处理	老位	化1 d 氯苯浓度/ng·	g -1	老化4个月氯苯浓度/ng·g-1			
处垤	HCB	PeCB	1,2,4,5-TeCB	HCB	PeCB	1,2,4,5-TeCB	
对照	438. 87 ± 42. 00a	725. 55 ±43. 15a	646. 08 ± 11. 93 a	131. 07 ± 12. 61b	130. $78 \pm 20.89$ b	$33.34 \pm 6.08b$	
1%生物质炭	$458.77 \pm 43.00a$	748. 06 $\pm$ 44. 21 a	666. 74 ± 11. 31 a	$313.09 \pm 30.04a$	$458.7 \pm 33.43 a$	386. 81 ± 21. 11a	

1) 同一列中不同字母表示有显著差异(P<0.05)

#### 2.2 化学方法提取老化 1 d 的土壤

如表 2 所示,老化 1 d 后,用 V(正己烷):V(丙酮) = 4:1加速溶剂提取方法测定的对照和添加 1%生物质炭处理中 3 种氯苯浓度均没有显著差异.当采用其它化学提取方法时(图 1),1%生物质炭处理中氯苯的生物有效性显著低于对照(P < 0.05).采用 V(正己烷):V(丙酮) = 4:1这种耗竭性提取剂能够提取出除与土壤紧密结合的土壤中所有的氯苯[15],而很多研究表明,土壤中污染物的总量与生

物利用量相关性差<sup>[24]</sup>. 这是因为只有溶于土壤溶液中的有机污染物才能被生物体利用<sup>[25]</sup>,而被土壤有机质紧密吸附或进入土壤纳米级孔隙中的那部分污染物生物有效性低<sup>[26]</sup>. 相反,化学提取方法能够提取出的是土壤溶液和与土壤松散结合的氯苯,因而能够较好反映氯苯在土壤中的生物有效性.

如图 1 所示,不同化学提取方法对不同氯苯的提取率不同. 丁醇和 Tenax 对氯苯的提取率为 HCB > PeCB > 1,2,4,5-TeCB,而 HPCD 对氯苯的提取率

为 1 , 2 , 4 , 5-TeCB > PeCB > HCB. 丁醇提取属于温和溶剂提取 $^{[27]}$  , 有机污染物的辛醇/水分配系数( $K_{ow}$ ) 越高 , 其提取率越高. 因此 , 丁醇提取对对照和 1%生物质炭 2 个处理中的 HCB( $\lg K_{ow} = 6.18$ ) 提取率最高 , PeCB( $\lg K_{ow} = 5.03$ ) 次之 , 1 , 2 , 4 , 5-TeCB( $\lg K_{ow} = 4.51$ ) 最低. HPCD 具有环外亲水、环内疏水的空腔结构,能够与有机物包络形成包络配合物 $^{[28]}$  . HPCD 提取与化合物的溶解度有着密切关系 $^{[29]}$  , HCB的水溶解度( $0.02 \text{ mg·L}^{-1}$ ) 显著低于PeCB( $0.80 \text{ mg·L}^{-1}$ ) 和 1 , 2 , 4 , 5-TeCB(2.20

mg·L<sup>-1</sup>),因此 HPCD 对 1,2,4,5-TeCB 的提取率最高,PeCB 次之,HCB 最低.

研究表明,土壤中污染物的生物有效性部分主要与其快速解吸部分相关 $[^{30}]$ . 已有研究表明 Tenax 6 h 提取与快速解吸部分相关性较好 $[^{24}]$ ,因此本研究也采用 Tenax-6 h 提取的方法,结果表明,Tenax 提取效率也为 HCB > PeCB > 1,2,4,5-TeCB,与 3 种氯苯的  $K_{ow}$ 顺序一致. 这是由于 Tenax 属于疏水性的非离子型聚合吸附剂,因此,它对土壤中污染物的提取效率与其  $K_{ow}$ 密切相关.

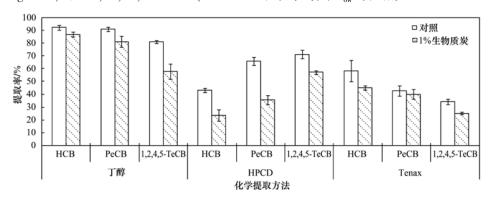


图 1 老化 1 d 后不同化学方法的提取率

Fig. 1 Chemical extraction of chlorobenzenes in soil after 1 day aging

#### 2.3 化学方法提取老化4个月的土壤

图 2 表示的是各化学提取方法对老化 4 个月 土壤中氯苯的提取率. 随着时间的延长, 持久性 有机污染物与土壤有机质结合更紧密, 用正己烷/丙酮耗竭性提取剂不能反映其生物有效性的

变化. 对比图 1 和图 2 可以发现,对照处理中,老化 4 个月后,各化学提取方法对氯苯的提取率均有所下降,说明老化导致了氯苯生物有效性降低<sup>[26]</sup>. 而添加 1% 生物质炭处理中氯苯生物有效性下降更为显著.

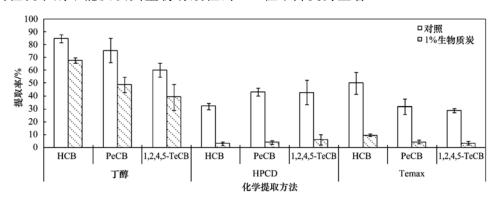


图 2 老化 4 个月后不同化学方法的提取率

Fig. 2 Chemical extraction of chlorobenzenes in soil after 4 months aging

如图 2 所示,1% 生物质炭处理中氯苯的生物有效性显著低于对照处理(P<0.05),表明老化 4 个月后,生物质炭的吸附作用仍然很强. 研究表明,生物质炭在土壤中难以被微生物降解,化学和生物惰

性使得生物质炭在土壤中能够较长时间保持其吸附特性<sup>[31]</sup>. Yang 等<sup>[32]</sup>报道了土壤中老化1 a 的小麦秸秆生物质炭对敌草隆的吸附量没有显著降低. 1%生物质炭处理中,氯苯不仅被土壤有机质吸附,而且

被生物质炭吸附,而研究表明生物质炭也能吸附土壤中的可溶性有机碳<sup>[32]</sup>,生物质炭对有机质和氯苯的共同吸附作用可能是添加生物质炭处理中氯苯的生物有效性显著下降的原因.

#### 2.4 不同老化时间下蚯蚓对氯苯的富集

如图 3 所示, 蚯蚓对 3 种氯苯的富集能力为 HCB > PeCB > 1,2,4,5-TeCB,这主要是因为 HCB 的 $K_{ov}$ 最高,亲脂性强,更容易富集在蚯蚓的脂肪组 织中[13]. 与化学提取方法结果相似, 蚯蚓对氯苯的 生物富集因子随老化时间的延长而降低,随生物质 炭的添加而降低. 研究表明, 生物质炭对污染物的吸 附导致其在土壤溶液中浓度降低是影响生物有效性 的关键因素[33]. 并且生物质炭由于其微孔结构所形 成的巨大内表面对有机污染物的吸附更为强烈[33], 而赤子爱胜蚓对污染物的吸收途径主要为表皮吸 收[13],因此,添加1%生物质炭显著降低了蚯蚓对 氯苯的生物富集(P<0.05),说明蚯蚓较难利用被 生物质炭吸附的氯苯. 即使在老化 4 个月后,1% 生 物质炭处理中氯苯的浓度显著高于对照(表2),但 蚯蚓的富集却显著低于对照(P < 0.05),并且 PeCB 和1,2,4,5-TeCB的生物富集因子均小于1,生物有 效性显著下降.

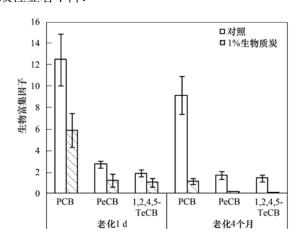


图 3 不同老化时间下蚯蚓对氯苯的富集

Fig. 3 Bioaccumulation of chlorobenzenes by earthworm at different aging time

尽管蚯蚓对氯苯产生了富集,但蚯蚓体内氯苯含量占实验所用土壤中氯苯总量的比例却较低. 老化1 d后,对照处理中蚯蚓对土壤中 HCB、PeCB 和1,2,4,5-TeCB 的利用率分别为 21.58%、4.73%和3.32%,1%生物质炭处理中则为 10.23%、2.10%和1.83%. 老化 4 个月后,蚯蚓对氯苯的利用率更低,但不同老化时间下蚯蚓对氯苯的利用率均为

HCB > PeCB > 1,2,4,5-TeCB,与丁醇和 Tenax 提取率相一致. 在生物有效性测定中,蚯蚓富集实验可以用来评价化学提取方法的适用性. 本研究中,对于HCB 各化学提取方法的提取率为 HPCD < Tenax < 丁醇提取;而对 PeCB 和 1,2,4,5-TeCB,提取率为Tenax < HPCD < 丁醇提取. 而蚯蚓对土壤中氯苯的利用率均低于 3 种化学方法的提取率. 对 HCB 而言,HPCD 的提取率较其它 2 种化学方法更接近蚯蚓的利用率. 而对 PeCB 和 1,2,4,5-TeCB 而言,Tenax 的提取率更接近蚯蚓的利用率,表明不同化学提取方法对不同化合物适用性不同.

综上所述,土壤中添加生物质炭后,氯苯的生物 有效性显著降低,其在土壤中的老化残留显著高于 对照土壤,消减速率显著降低,说明其在土壤中存在 潜在环境风险.在一定时间后,生物质炭吸附的氯苯 可能会重新释放至土壤环境,这种潜在的环境风险 需得到足够认识.

#### 3 结论

- (1)土壤中添加 1% 生物质炭能够抑制氯苯的 消减,其老化残留显著高于对照,且残留率为 HCB > PeCB > 1,2,4,5-TeCB.
- (2)丁醇、HPCD 和 Tenax 提取结果均表明添加 1%生物质炭能够显著降低土壤中氯苯的生物有效 性,并且随老化时间延长降低效果更为显著,但不同 化学提取方法对不同氯苯的提取率不同.
- (3)土壤中添加1%生物质炭后,蚯蚓对氯苯的生物富集因子显著降低.

#### 参考文献:

- [1] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al. A review of biochar and its use and function in soil [J]. Advances in Agronomy, 2010, 105: 47-82.
- [2] Steinbeiss S, Gleixner G, Antonietti M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2009, 41(6): 1301-1310.
- [3] Renner R. Rethinking biochar [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 5932-5933.
- [4] Woolf D, Amonette J E, Street-Perrott F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change [J]. Nature Communications, 2010, 1(5): 1-9.
- [5] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil [J]. Soil Science, 2009, 174(2): 105-112.
- [6] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38 (17): 4649-4655.

- [7] Yang Y N, Sheng G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (16): 3635-3639.
- [8] Rhodes A H, Carlin A, Semple K T. Impact of black carbon in the extraction and mineralization of phenanthrene in soil [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(3): 740-745.
- [9] Wen B, Li R J, Zhang S Z, et al. Immobilization of pentachlorophenol in soil using carbonaceous material amendments [J]. Environmental Pollution, 2009, 157 (3): 968-974.
- [10] Zhang P, Sheng G Y, Wolf D C, et al. Reduced biodegradation of benzonitrile in soil containing wheat-residue-derived ash[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(3): 868-872.
- [11] Reid B J, Jones K C, Semple K T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - a perspective on mechanisms, consequences and assessment [J]. Environmental Pollution, 2000, 108(1): 103-112.
- [12] Semple K T, Doick K J, Jones K C, et al. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(12): 228A-231A.
- [13] Gomez-Eyles J L, Collins C D, Hodson M E. Relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons differ between accumulation bioassays and chemical methods to predict bioavailability [J]. Environmental Pollution, 2010, 158 (1): 278-284.
- [14] Kelsey J W, Kottler B D, Alexander M. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(1): 214-217.
- [15] Semple K T, Doick K J, Wick L Y, et al. Microbial interactions with organic contaminants in soil: definitions, processes and measurement [J]. Environmental Pollution, 2007, 150 (1): 166-176.
- [16] Rapp P. Multiphasic kinetics of transformation of 1, 2, 4-trichlorobenzene at nano- and micromolar concentrations by Burkholderia sp. strain PS14 [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(8): 3496-3500.
- [17] Du Q P, Ra X S, Huang C N. Chlorobenzenes in waterweeds from the Xijiang River (Guangdong section) of the Pearl River [J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2007, 19(10): 1171-1177.
- [18] Jiang Y F, Wang X T, Jia Y, et al. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2-3): 989-997.

- [19] Wei D B, Kameya T, Urano K. Environmental management of pesticidal POPs in China: past, present and future [J]. Environment International, 2007, 33(7): 894-902.
- [20] http://www.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/priority.htm.
- [21] 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.
- [22] Barber J L, Sweetman A J, Van Wijk D, et al. Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes [J]. Science of the Total Environment, 2005, 349(1-3): 1-44.
- [23] Sander P, Wittich R M, Fortnagel P, et al. Degradation of 1,2, 4-Trichloro- and 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene by Pseudomonas strains [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991, 57 (5): 1430-1440.
- [24] Yang X L, Wang F, Gu C G, et al. Tenax TA extraction to assess the bioavailability of DDTs in cotton field soils [J].

  Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 676-683.
- [25] Johnsen A R, Wick L Y, Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil [J]. Environmental Pollution, 2005, 133(1): 71-84.
- [26] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(20): 4259-4265.
- [27] Liste H H, Alexander M. Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil [J]. Chemosphere, 2002, 46 (7): 1011-1017.
- [28] Reid B J, Stokes J D, Jones K C, et al. Influence of hydroxypropyl-β-cyclodextrin on the extraction and biodegradation of phenanthrene in soil [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23(3): 550-556.
- [29] Reid B J, Stokes J D, Jones K C, et al. Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(15): 3174-3179.
- [30] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(1): 1-11.
- [31] Schmidt M W I, Noack A G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14(3): 777-793.
- [32] Yang Y N, Sheng G Y. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003b, 51(17): 5047-5051.
- [33] Rhodes A H, Carlin A, Semple K T. Impact of black carbon in the extraction and mineralization of phenanthrene in soil [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(3): 740-745.

# **HUANJING KEXUE**

Environmental Science (monthly)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

#### **CONTENTS**

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years HE Ji-cheng ( 1 )
Study on the in-situ Measurement of Atmospheric CH <sub>4</sub> and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010  ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, et al. (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province  WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, et al. (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, et al. (26)  Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, et al. (32)  Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO <sub>2</sub>
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon  XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues
In situ Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)  Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System  LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, et al. (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae Gymnodinium breve BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, et al. (228)  Toxic Effects of Nano-TiO <sub>2</sub> on Gymnodinium breve
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area
WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, et al. (247) Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk
LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, et al. (253) Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, et al. (260) Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, et al. (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323) Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions

## 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编:赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军

朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞

黄耀 鲍强潘纲潘涛魏复盛

# 环维种草

#### (HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊) 2012年1月15日 33卷 第1期

#### ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

主	管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主	办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
-110	1-7	北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		18号,邮政编码:100085)			KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www. hjkx. ac. cn			http://www. hjkx. ac. cn
出	版	<b>舒学出版社</b>	Published	by	Science Press
_		北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	<b>斜学出版社</b>	Distributed	by	Science Press
		电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			E-mail:journal@mail.sciencep.com
订购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发	え行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号:  $\frac{ISSN}{CN}$  0250-3301  $\frac{11-1895/X}{1}$ 

国内邮发代号: 2-821

国内定价:70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行