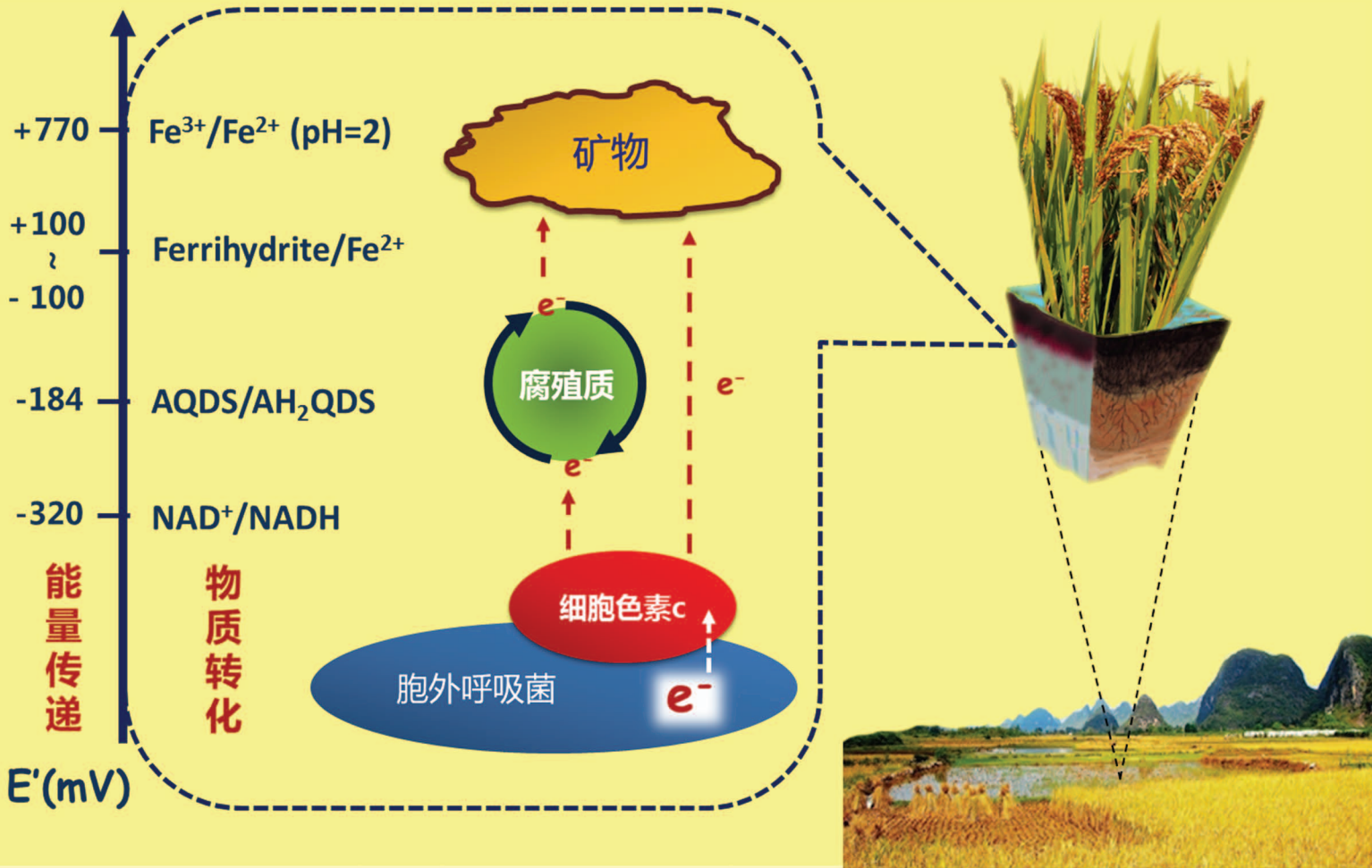


# Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办  
科学出版社 出版

2016

第53卷 第2期

Vol.53 No.2



# 土壤学报

(Turang Xuebao)



第 53 卷 第 2 期 2016 年 3 月

## 目 次

### 综述与评论

- 土壤微生物—腐殖质—矿物间的胞外电子传递机制研究进展····· 吴云当 李芳柏 刘同旭 (277)
- 长期施肥对农田土壤氮素关键转化过程的影响····· 王 敬 程 谊 蔡祖聪等 (292)

### 新视角与前沿

- 土壤学不应忽视对作物土传病原微生物的研究····· 蔡祖聪 黄新琦 (305)

### 研究论文

- 西安少陵塬黄土—古土壤序列 $S_3$ 剖面元素迁移及古气候意义····· 楚纯洁 赵景波 (311)
- 基于盲源分离的稀疏植被区土壤含盐量反演····· 刘 娅 潘贤章 石荣杰等 (322)
- 基于地类分层的土壤有机质光谱反演校正样本集的构建····· 刘艳芳 卢延年 郭 龙等 (332)
- 基于多分辨率遥感数据与随机森林算法的土壤有机质预测研究····· 王茵茵 齐雁冰 陈 洋等 (342)
- 鄂东南崩岗剖面土壤水分特征曲线及模拟····· 邓羽松 丁树文 蔡崇法等 (355)
- 放水冲刷对红壤坡面侵蚀过程及溶质迁移特征的影响····· 马美景 王军光 郭忠录等 (365)
- 汶川震区滑坡堆积体坡面土壤侵蚀率及水动力学参数研究····· 王仁新 何丙辉 李天阳等 (375)
- 咸水冻融灌溉对重度盐渍土壤水盐分布的影响····· 张 越 杨劲松 姚荣江 (388)
- 基于不同估算方法的贵州省土壤温度状况····· 陆晓辉 董宇博 涂成龙 (401)
- 拉萨灌丛草甸区土壤温度变化特征····· 巩玉玲 王兆锋 张懿锂等 (411)
- 砂土和黏土的颗粒差异对土壤斥水性的影响····· 杨 松 吴珺华 董红艳等 (421)
- AQDS加速红壤性水稻土中DDT厌氧脱氯效应研究····· 刘翠英 王 壮 徐向华等 (427)
- 激发式秸秆深还对土壤养分和冬小麦产量的影响····· 赵金花 张丛志 张佳宝 (438)
- 臭氧污染对麦田土壤不同活性有机碳库的影响····· 寇太记 程相涵 张东亮等 (450)
- 黑土区水稻土有机氮组分及其对可矿化氮的贡献····· 丛耀辉 张玉玲 张玉龙等 (457)
- 水土保持措施对红壤缓坡地土壤活性有机碳及酶活性的影响····· 黄尚书 成艳红 钟义军等 (468)
- 祁连山青海云杉林叶片—枯落物—土壤的碳氮磷生态化学计量特征····· 赵维俊 刘贤德 金 铭等 (477)
- 基于核酸DNA/RNA同位素示踪技术的水稻土甲烷氧化微生物研究····· 郑 燕 贾仲君 (490)
- 适应玉米的溶磷细菌筛选及其对玉米生长的影响····· 梅新兰 闪安琪 蒋 益等 (502)
- 旱地红壤线虫群落对不同耕作年限的响应及指示意义····· 王明伟 刘雨迪 陈小云等 (510)
- 西藏“玉米田养鹅”模式下养分吸收与养分平衡特征····· 沙志鹏 张宇阳 王 超等 (523)
- 加工番茄连作对土壤理化性状及微生物量的影响····· 康亚龙 景 峰 孙文庆等 (533)

### 研究简报

- CTMAB对BS-12修饰膨润土的复配修饰模式····· 余 璐 孟昭福 李文斌等 (543)
- 不同机械改土方式对白浆土物理特性及酶活性的影响····· 孟庆英 张春峰 贾会彬等 (552)

### 信息

- 《土壤学报》2015年度审稿专家名录····· (560)

封面图片: 微生物胞外电子传递: 能量传递与物质转化 (由吴云当、李芳柏、刘同旭提供)

DOI: 10.11766/trxb201505270167

# AQDS加速红壤性水稻土中DDT厌氧脱氯效应研究\*

刘翠英<sup>1</sup> 王 壮<sup>2</sup> 徐向华<sup>1</sup> 罗雪顶<sup>1</sup>

(1 南京信息工程大学应用气象学院, 江苏省农业气象重点实验室, 南京 210044)

(2 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044)

**摘 要** 电子供体基质和电子穿梭体对电子转移过程有重要影响, 进而可能影响厌氧反应体系中 2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1, 1-三氯乙烷 (DDT) 还原脱氯降解。为了阐明电子供体基质正丁酸与电子穿梭体蒽醌-2, 6-二磺酸盐 (AQDS) 对红壤性水稻土中 DDT 还原脱氯效果的影响, 本研究采用厌氧土壤培养试验并设定以下 5 个处理: ① 灭菌对照, ② 对照, ③ 正丁酸, ④ AQDS, ⑤ 正丁酸+AQDS。结果表明, 厌氧培养 20 d 后, 土壤中 DDT 可提取态残留量减少了 85.2%~96.3%。DDT 厌氧脱氯降解的主要产物为 2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1-二氯乙烷 DDD。添加正丁酸在培养前 8d 显著提高产 CH<sub>4</sub> 速率, 而对 DDT 脱氯降解无显著促进作用, 第 8 天之后, 随着产 CH<sub>4</sub> 速率降低, 添加正丁酸处理的 DDT 脱氯速率逐渐升高。添加 AQDS 显著增强土壤还原性并加速三价铁氧化物还原生成电子供体二价铁, 进而显著促进 DDT 还原脱氯降解。同时添加正丁酸和 AQDS 对促进 DDT 还原脱氯的效果最佳, 但是正丁酸和 AQDS 对加速 DDT 还原脱氯无显著交互作用。本研究结果对于制定 DDT 污染土壤的高效原位修复技术方案具有指导意义。

**关键词** 持久性有机污染物; 电子穿梭体; 电子供体; 还原脱氯; 土壤

**中图分类号** X131.3 **文献标识码** A

2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1, 1-三氯乙烷 (DDT), 是首批被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》受控名单的持久性有机污染物 (POPs) 之一<sup>[1]</sup>。由于 DDT 的高残留性和持久性, 并且近年来含 DDT 杂质的三氯杀螨醇的大量使用, 导致目前我国许多地区农田中仍可检出 DDT, 且有些地区的残留较严重<sup>[2-5]</sup>。由于其亲脂性, DDT 一旦进入土壤就会被其中的有机组分牢固吸附, 很难迁移至其他介质中, 从而导致土壤中 DDT 浓度远高于水体和大气<sup>[6]</sup>。农田土壤中的 DDT 可被作物吸收而危及农产品质量安全, 因此, 如何加速消除土壤中的 DDT 成为近年来亟待解决的重要土壤环境问题。

原位降解是净化土壤中 POPs 污染的重要方式, 微生物作用是土壤中 POPs 原位降解的主要途

径<sup>[4]</sup>。由于 DDT 含有较多的氯取代基, 氯原子强烈的吸电子性使其很难被好氧微生物氧化降解, 而在厌氧条件下, DDT 较易发生还原脱氯作用<sup>[7]</sup>。经过脱氯反应脱除氯取代基后, 使其毒性和持久性大大降低, 更易被好氧微生物进一步降解, 直至完全矿化<sup>[8]</sup>。因此, 厌氧条件下的还原脱氯反应是 DDT 有效降解的关键。还原脱氯降解是一个得到电子的过程并需要消耗能量, 厌氧条件下, 由还原剂提供电子, 通过微生物将电子转移至最终的电子受体 DDT 上, 即厌氧还原脱氯是在得到电子的同时脱去一个氯取代基<sup>[9]</sup>。

红壤性水稻土中大量的天然铁氧化物可促使一些氯代有机污染物发生还原脱氯降解<sup>[10]</sup>。因为厌氧条件下铁还原菌能够氧化电子供体基质, 将电子传递给三价铁/Fe(III)氧化物, Fe(III)氧化

\* 国家自然科学基金项目 (41201314) 和土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放课题项目 (0812201227) 共同资助  
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41201314) and the Open Fund Project of the State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (No. 0812201227)

作者简介: 刘翠英 (1982—), 女, 安徽省太和县人, 博士, 讲师, 主要从事土壤环境化学与污染控制研究。E-mail: 002263@nuist.edu.cn

收稿日期: 2015-05-27, 收到修改稿日期: 2015-07-28

物得到电子被还原成二价铁/ $\text{Fe}(\text{II})$ ),  $\text{Fe}(\text{II})$ 可作为电子供体将电子传递给氯代有机物使其脱去一个氯取代基完成还原脱氯过程<sup>[11]</sup>。此外, 研究发现一些铁还原菌具有直接还原脱氯作用<sup>[12]</sup>。因此, 研究红壤性水稻土中氯代POP<sub>s</sub>加速降解潜力具有重要的实际意义。

研究表明,  $\text{H}_2$ 是有效促使氯代POP<sub>s</sub>还原脱氯的直接电子供体, 但直接向污染土壤通入 $\text{H}_2$ 存在很大困难。人们通常使用有机物, 如脂肪酸、醇类、糖类等, 作为电子供体基质<sup>[13-14]</sup>, 因为许多厌氧微生物可以分解有机物而产生 $\text{H}_2$ 。厌氧条件下, 土壤中存在多种还原反应, 由于还原脱氯所释放的自由能较高, 脱氯微生物与 $\text{H}_2$ 的亲和能力很强, 在 $\text{H}_2$ 浓度较低条件下还原脱氯也能够发生<sup>[15]</sup>。因此, 维持较低的 $\text{H}_2$ 浓度有利于避免其他厌氧微生物, 如产甲烷菌等, 与还原脱氯菌竞争电子, 有效的方法通常是采用一些生成 $\text{H}_2$ 分压较小的电子供体基质。

反应体系中电子转移过程对还原脱氯起关键作用, 因此, 在电子供体存在条件下电子穿梭体对氯代POP<sub>s</sub>还原脱氯非常重要。腐殖质作为土壤中含丰富且稳定存在的一类复杂有机物, 对土壤中的氧化还原反应起重要作用<sup>[16-17]</sup>。研究表明, 在一些代谢途径中腐殖质分子中的醌类基团能够作为胞外电子受体<sup>[18]</sup>, 同时该基团获得的电子能够提供给脱氯微生物进行还原脱氯降解<sup>[19]</sup>, 因此醌类起到电子传递体/穿梭体的作用。由于腐殖质结构复杂, 实验室中常用其同类物蒽醌-2, 6-二磺酸盐 (anthraquinone-2, 6-disulfonate, AQDS) 进行研究。大量研究证实, AQDS能够起到电子穿梭体的作用, 在微生物和电子供体/电子受体之间传递电子<sup>[17, 20]</sup>。然而, 关于电子供体基质和AQDS与红壤性水稻土中铁氧化物交互作用对其中DDT还原脱氯的影响鲜有报道。

本文选择红壤性水稻土进行研究。为了阐明电子供体基质及电子穿梭体对加速红壤性水稻土中典型氯代POP<sub>s</sub>还原脱氯的效果及其机理, 本研究采用人为添加一定量DDT的污染土进行试验, 选择正丁酸作为电子供体基质, AQDS作为电子穿梭体, 分析土壤中DDT还原脱氯速率与有机物分解过程及 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原生成具有加速脱氯功能的 $\text{Fe}(\text{II})$ 动态之间的内在联系。研究结果将为探索加速土壤中氯代POP<sub>s</sub>消减途径提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤理化性质与污染土的制备

供试土样为江西省鹰潭地区的红壤性水稻土 (28°12'N, 116°55'E), 取0~20 cm表层土, 风干后, 过2 mm筛备用。供试土壤的基本理化性质如下: pH为5.1, 有机质含量为35 g kg<sup>-1</sup>, 可溶性有机碳含量为40.2 mg kg<sup>-1</sup>, 游离氧化铁含量为27.3 g kg<sup>-1</sup>, 无定形氧化铁含量为2.1 g kg<sup>-1</sup>, 土壤中 $\text{Fe}(\text{III})$ 与 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量之比为20.7, 黏粒、粉粒和砂粒含量分别为26.5%、42.1%和31.4%, 具体分析方法参见文献[21]。土壤中DDT、2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1-二氯乙烷(DDD)、2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1-二氯乙烯(DDE)和2, 2-双(4-氯苯基)-1-氯乙烷(DDMU)的背景值分别为13.5、11.5、7.1和3.2 ng g<sup>-1</sup>。

称取50 mg的DDT使其完全溶解于100 ml的丙酮, 将含有DDT的丙酮溶液加入140 g细石英砂中(100目), 充分搅拌至丙酮全部挥发, 制成DDT均匀污染的石英砂。称取5 g污染石英砂和500 g土壤拌匀, 即得到DDT浓度为9.9 μmol kg<sup>-1</sup>的污染土壤, 室温放置1周后备用。由于土壤对DDT的固持作用以及分析过程中DDT的损失, 气相色谱检测到土壤中DDT的初始浓度为8.2 μmol kg<sup>-1</sup>。

### 1.2 试验仪器与化学试剂

安捷伦(Agilent, 6890)气相色谱仪-ECD检测器<sup>63</sup>Ni; 安捷伦7683自动进样器(Agilent, USA); 岛津(Shimadzu, GC-12A)气相色谱仪-FID检测器; 生化培养箱(LRH-250, 上海印溪); 旋转蒸发仪(RE-3000, 上海亚荣)。

DDT、DDD、DDE和DDMU标样(纯度≥99.5%)由德国Ehrenstorfer博士提供; AQDS(纯度>97%)和哌嗪-1, 4-二乙磺酸(PIPES, 纯度>98%)由美国Sigma-Aldrich公司提供。正己烷、丙酮、二氯甲烷和正丁酸(分析纯)由上海国药集团化学试剂有限公司生产; 无水硫酸钠在400℃下干燥4 h后备用; 硅胶在130℃下保持18 h后, 加入3.3%去离子水混匀, 平衡6 h后待用。

### 1.3 试验设计

本研究设以下5个处理: ①灭菌土对照(灭菌对照); ②DDT污染土壤(对照); ③DDT污染土壤+正丁酸(正丁酸); ④DDT污染土壤+AQDS

(AQDS); ⑤ DDT污染土壤+正丁酸+AQDS (正丁酸+AQDS)。土壤灭菌处理采用 $\gamma$ 射线辐照灭菌( $^{60}\text{Co}$ 源, 辐照剂量为 $50\text{kGy}$ )<sup>[22]</sup>。将 $600\text{g}$ 污染土壤装入 $1\text{L}$ 棕色广口瓶, 正丁酸按 $10\text{mmol kg}^{-1}$ 土壤的比例添加, AQDS按 $0.1\text{mmol kg}^{-1}$ 土壤的比例添加。加入 $50\text{mmol L}^{-1}$ 的PIPES缓冲溶液使土壤pH保持 $7.0$ , 并使土壤表面水层高度保持 $1.5\text{cm}$ , 瓶中气体体积约为 $500\text{ml}$ , 塞紧瓶塞后, 从通气管通入高纯氮气 $30\text{min}$ 排氧, 然后用止水夹夹紧通气口连接的硅胶管, 使培养瓶达到严格密封厌氧条件, 随后将培养瓶置于 $25^\circ\text{C}$ 的生化培养箱中避光培养。试验设3个重复。培养周期为 $20\text{d}$ , 每 $4\text{d}$ 取一次土壤样品和气体样品, 测定其中的DDT及其降解产物含量, 并测定土壤中 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量; 分析每天 $\text{CH}_4$ 释放速率; 每次取样时测土壤氧化还原电位(Eh)。每次取样完毕后, 通氮 $30\text{min}$ 除氧后密封, 继续培养。

#### 1.4 分析方法

每次采样之前, 采用PHB-06型mV计(南京骄远分析仪器有限公司生产)测定土壤Eh。每周用不锈钢土钻取土壤样品约 $10\text{g}$ , 用于测定其中的DDT及其降解产物和 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量。称取土样约 $1\text{g}$ 置于 $50\text{ml}$ 离心管中, 加入 $30\text{ml}$ 正己烷/丙酮(4/1, 体积比), 于 $25^\circ\text{C}$ ,  $60\text{kHz}$ 条件下超声萃取 $2\text{h}$ 后, 将提取液转移至梨形瓶, 在 $45^\circ\text{C}$ 旋转蒸发至 $2\text{ml}$ 左右, 经过填有 $2\text{g Na}_2\text{SO}_4$ 和 $1\text{g}$ 硅胶的SPE柱净化, 净化时用 $15\text{ml}$ 体积比为9/1的正己烷/二氯甲烷淋洗, 再将淋洗液旋转蒸发浓缩定容至 $2\text{ml}$ , 采用安捷伦气相色谱仪-ECD检测器测定DDT及其降解产物的浓度。气相色谱测定条件为: DB-5柱( $30.0\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ ), 载气为 $\text{N}_2$ , 采用不分流进样, 进样量为 $1\mu\text{l}$ , 进样口温度为 $200^\circ\text{C}$ , 检测器温度为 $300^\circ\text{C}$ 。升温程序: 柱初温为 $160^\circ\text{C}$ , 保持 $2\text{min}$ , 以 $5^\circ\text{C min}^{-1}$ 的速度升温至 $290^\circ\text{C}$ , 保持 $1\text{min}$ 。

称取土样约 $1\text{g}$ 于 $50\text{ml}$ 离心管中, 加入 $40\text{ml}$   $0.5\text{mol L}^{-1}$ 的盐酸, 震荡提取 $1.5\text{h}$ 后离心过 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜, 取 $1\text{ml}$ 滤液加入 $1\text{mol L}^{-1}$ 的碳酸钠缓冲溶液 $2\text{ml}$ 和 $1\text{g L}^{-1}$ 的邻菲罗啉 $2\text{ml}$ 显色 $1\text{h}$ 后, 采用紫外-可见分光光度计于 $510\text{nm}$ 测定其中 $\text{Fe}(\text{II})$ 的浓度, 具体分析方法参见文献[22]。

甲烷浓度采用岛津气相色谱仪-FID检测器测

定, 分离柱填料为Poropak Q( $80/100\text{mesh}$ ), 柱长为 $2\text{m}$ 。柱温、进样器和检测器温度分别为 $80^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 和 $200^\circ\text{C}$ , 载气( $\text{N}_2$ )流速为 $30\text{ml min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$ 和空气流速分别为 $20$ 和 $50\text{ml min}^{-1}$ , 详细测定和分析方法参见文献[23]。

#### 1.5 质量控制与数据分析

DDT及其降解产物采用单一标准样品进行定性, 通过对比色谱的保留时间确定物质种类; 采用外标法进行定量: 采用浓度为 $0$ 、 $2$ 、 $4$ 、 $6$ 、 $8$ 、 $10\mu\text{mol L}^{-1}$ 的DDT、DDD、DDE和DDMU混合标准溶液绘制标准曲线, 将样品中各物质的色谱峰面积与标准曲线的峰面积进行比较, 确定物质含量。在样品测定之前, 进行了收率试验, 本试验测得的DDT、DDD、DDE和DDMU回收率分别为 $(86.4 \pm 7.2)\%$ 、 $(87.3 \pm 9.5)\%$ 、 $(86.3 \pm 8.9)\%$ 和 $(85.1 \pm 7.7)\%$ 。显著性差异分析由SPSS 18.0完成, 显著性水平为 $0.05$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤Eh的变化

表1为各处理在整个培养周期内的土壤Eh变化动态。可以看出, 从培养开始至第 $12\text{d}$ , 各处理的土壤Eh大小顺序为: 灭菌对照 > 对照 > AQDS > 正丁酸 > 正丁酸+AQDS ( $p < 0.05$ )。从第 $16\text{d}$ 至培养结束, 土壤Eh仍然是灭菌对照处理最大, 其次为对照处理, 再次是AQDS处理, 正丁酸和正丁酸+AQDS处理的土壤Eh最小 ( $p < 0.05$ ), 而土壤Eh在正丁酸和正丁酸+AQDS处理之间无显著差异 ( $p > 0.05$ )。该结果表明, 灭菌土壤的还原性最弱; 添加电子供体基质正丁酸能显著增强土壤还原性, 主要因为正丁酸在厌氧条件下能够发酵生成还原性产物, 如 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 等<sup>[24-25]</sup>, 进而降低反应体系的Eh; 添加电子穿梭体AQDS也能够使土壤还原性增强, 但较添加正丁酸的效果弱, 因为AQDS对土壤中的氧化还原反应起重要作用, 它能够在微生物和电子供体/电子受体之间传递电子<sup>[17, 20]</sup>, 进而加快氧化还原反应速率, 生成还原性产物使土壤Eh降低。整体而言, 添加正丁酸+AQDS对增强土壤还原性的效果最佳, 但添加正丁酸+AQDS的效果弱于单一添加正丁酸和单一添加AQDS的作用之和。

表1 不同处理土壤Eh (mV) 的变化过程

Table 1 Temporal variation of soil Eh (mV) relative to treatment

处理 Treatment	时间 Time (d)					
	0	4	8	12	16	20
灭菌对照 Sterile control	-59 ± 13a	-53 ± 16a	-67 ± 15a	-49 ± 21a	-74 ± 17a	-61 ± 20a
对照 Control	-158 ± 26b	-174 ± 18b	-183 ± 23b	-213 ± 31b	-208 ± 32b	-197 ± 22b
正丁酸 n-Butyric acid	-374 ± 22d	-385 ± 27d	-418 ± 43d	-387 ± 41d	-384 ± 42d	-372 ± 46d
AQDS	-305 ± 29c	-329 ± 13c	-319 ± 21c	-287 ± 19c	-307 ± 17c	-268 ± 23c
正丁酸+AQDS n-Butyric acid+AQDS	-455 ± 36e	-471 ± 33e	-494 ± 30e	-469 ± 36e	-397 ± 42d	-410 ± 53d

注: 同一列数据后不同字母表示在0.05水平有显著差异。下同 Note: Different letters within a column denote the significant difference at  $p < 0.05$ . The same below

## 2.2 Fe (II) 含量的变化

表2为各处理土壤Fe (II) 含量的变化动态。在整个培养过程中, 灭菌对照处理的Fe (II) 含量保持在3.4 ~ 5.5 mmol kg<sup>-1</sup>的低水平范围。其余4个处理的Fe (II) 含量变化规律如下: 培养开始时, 土壤Fe (II) 含量较低, 仅为5.3 ~ 7.7 mmol kg<sup>-1</sup>, 且在4个处理之间无显著差异 ( $p > 0.05$ ); 第4天时, 4个处理的土壤Fe (II) 含量均显著增加, 正丁酸处理的土壤Fe (II) 含量显著高于对照, AQDS和正丁酸+AQDS处理的土壤Fe (II) 含量显著高于对照和正丁酸处理 ( $p < 0.05$ ), 但土壤Fe (II) 含量在AQDS和正丁酸+AQDS处理之间无显著差异 ( $p > 0.05$ )。从第8天到第12天, 4个处理的土壤Fe (II) 含量仍显著增加, 且各处理土壤Fe (II) 含量的高低顺序为: 正丁酸+AQDS > AQDS > 正丁酸 > 对照 ( $p < 0.05$ ); 第16天时, 该4个处理的土壤Fe (II) 含量升高至44.6 ~ 95.8 mmol kg<sup>-1</sup>, 且正丁酸+AQDS处理的Fe (II) 含量最高, 正丁酸和AQDS处理的土壤Fe (II) 也显著高于对照 ( $p < 0.05$ ), 但土壤Fe (II) 含量在正丁酸和AQDS处理之间无显著差异 ( $p > 0.05$ );

然后, 正丁酸处理的土壤Fe (II) 含量继续显著增加, 但其余处理的土壤Fe (II) 含量保持稳定, 因此, 在培养结束时, 正丁酸处理的土壤Fe (II) 含量与正丁酸+AQDS处理无显著差异 ( $p > 0.05$ ), AQDS处理的土壤Fe (II) 含量也显著高于对照但低于正丁酸+AQDS和正丁酸处理 ( $p < 0.05$ )。该结果表明, 灭菌处理限制了铁还原菌将Fe (III) 氧化物还原为Fe (II); 土壤中添加电子供体基质正丁酸能够显著促进Fe (III) 氧化物还原生成Fe (II), 主要原因可能是正丁酸在厌氧条件下发酵分解生成的H<sub>2</sub>能够作为Fe (III) 氧化物还原的电子供体<sup>[13]</sup>, 而且正丁酸作为营养源可能刺激铁还原菌生长, 因为前人研究表明, 外加有机酸能够作为营养源增加铁还原菌的丰度<sup>[11, 22]</sup>; 添加AQDS也能够显著促进Fe (III) 氧化物还原生成Fe (II), 因为AQDS作为电子穿梭体能够通过加速铁还原菌和铁氧化物之间的电子传递, 促进Fe (III) 氧化物还原生成Fe (II)<sup>[20, 26]</sup>。整体而言, 添加正丁酸+AQDS对增强土壤还原性的效果最佳, 但正丁酸和AQDS对促进Fe (III) 氧化物还原生成Fe (II) 无显著交互作用 ( $p > 0.05$ )。

表2 不同处理土壤中Fe (II) 含量变化动态

Table 2 Dynamics of Fe (II) content in the soil under incubation relative to treatment (mmol kg<sup>-1</sup>)

处理 Treatment	时间 Time (d)					
	0	4	8	12	16	20
灭菌对照 Sterile control	3.4 ± 1.5b	3.0 ± 0.6d	4.2 ± 1.2e	4.9 ± 0.8e	5.6 ± 1.1d	5.5 ± 1.0d
对照 Control	5.3 ± 1.3a	19.3 ± 3.6c	27.0 ± 3.2d	33.8 ± 4.1d	44.6 ± 4.0c	46.9 ± 5.7c
正丁酸 n-Butyric acid	6.6 ± 1.0a	28.1 ± 2.7b	35.9 ± 3.2c	46.9 ± 3.6c	69.0 ± 0.5b	88.8 ± 8.1a
AQDS	6.0 ± 0.8a	38.9 ± 3.9a	46.3 ± 2.9b	63.9 ± 6.0b	70.5 ± 1.0b	74.7 ± 6.9b
正丁酸+AQDS n-Butyric acid+AQDS	7.7 ± 1.1a	42.0 ± 4.3a	58.2 ± 3.1a	75.0 ± 5.6a	95.8 ± 0.4a	93.0 ± 10.3a

### 2.3 CH<sub>4</sub>生成速率的变化

培养过程中土壤表层CH<sub>4</sub>生成速率的变化规律如图1所示。可以看出,除灭菌处理的CH<sub>4</sub>生成速率一直很低外,所有处理的CH<sub>4</sub>生成速率均呈先增加后下降的趋势。在整个培养过程中,对照和AQDS处理的CH<sub>4</sub>生成速率在第12天时达到峰值,分别为0.58和0.55 mmol kg<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>,且在整个培养过程中CH<sub>4</sub>生成速率在对照和AQDS处理之间无显著差异 ( $p > 0.05$ );正丁酸和正丁酸+AQDS处理的CH<sub>4</sub>生成速率均在第8天达到峰值,分别为2.37和2.26 mmol kg<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>,在整个培养过程中CH<sub>4</sub>生成速率在正丁酸和正丁酸+AQDS处理之间亦无显著差异 ( $p > 0.05$ )。但正丁酸和正丁酸+AQDS处理的CH<sub>4</sub>生成速率显著高于对照和AQDS处理 ( $p < 0.05$ )。该结果表明,灭菌处理杀死了大量的产CH<sub>4</sub>菌,抑制了CH<sub>4</sub>生成;添加正丁酸显著促进CH<sub>4</sub>生成,是因为正丁酸厌氧分解生成乙酸和H<sub>2</sub>,而产甲烷菌主要利用乙酸作为产甲烷的基质<sup>[27]</sup>;添加AQDS对甲烷生成无显著影响。

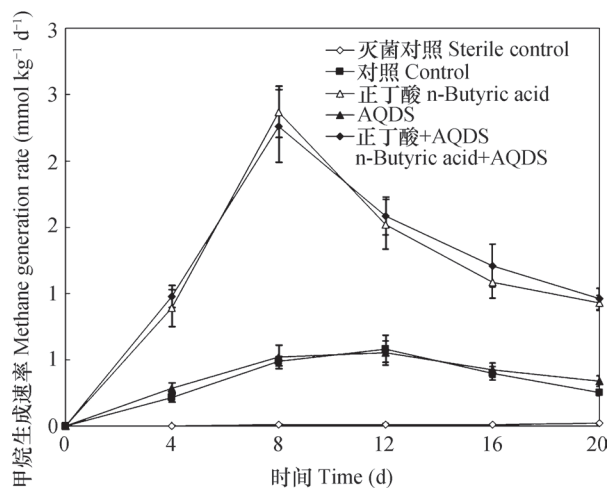


图1 不同处理的甲烷生成速率随培养时间的变化

Fig. 1 Temporal variation of methane generation rate in the soil under incubation relative to different treatment

### 2.4 土壤中DDT可提取态残留量的变化规律

各处理土壤中DDT可提取态残留量随培养时间的变化过程见图2。在整个培养过程中,灭菌处理的土壤中DDT下降速率显著低于其余4个处理,厌氧培养20 d后,灭菌处理土壤中DDT可提取态残留量仅减少了3.1 μmol kg<sup>-1</sup>,占DDT初始量的38.4%。在整个培养过程中,对照和添加正

丁酸处理的土壤中DDT可提取态残留量在前4d快速下降,然后下降速率逐渐减小;AQDS和正丁酸+AQDS处理的土壤中DDT可提取态残留量在前4d迅速下降,随后下降速率显著减小,至培养结束时DDT可提取态残留量基本达到平衡。厌氧培养20 d后,除灭菌处理外的4个处理土壤中DDT可提取态残留量减少了7.0~7.9 μmol kg<sup>-1</sup>,占DDT初始量的85.2%~96.3%。在培养的前8 d,DDT残留量在正丁酸和对照处理之间无显著差异 ( $p > 0.05$ ),而正丁酸+AQDS和AQDS处理的DDT残留量显著低于对照,而且正丁酸+AQDS处理的DDT残留量最低 ( $p < 0.05$ )。从第12天至培养结束,除灭菌处理外的4个处理土壤中DDT可提取态残留量高低顺序为:对照 > 正丁酸 > AQDS > 正丁酸+AQDS ( $p < 0.05$ )。

将DDT转化动态采用一级反应动力学方程进行拟合(表3)。结果发现,各处理土壤中DDT转化速率顺序为:正丁酸+AQDS > AQDS > 正丁酸 > 对照 > 灭菌对照 ( $p < 0.05$ )。但正丁酸和AQDS对促进DDT消减无显著交互作用 ( $p > 0.05$ )。该结果表明,灭菌处理显著抑制土壤中DDT消解;单一添加正丁酸或AQDS均能够显著促进DDT消解,而且添加AQDS的效果更好;同时添加正丁酸和AQDS对促进DDT消减的效果最佳。

### 2.5 土壤中DDT脱氯产物生成动态

本试验检测到DDT的主要脱氯降解产物为DDD。各处理土壤中DDD生成动态见图3。可以看

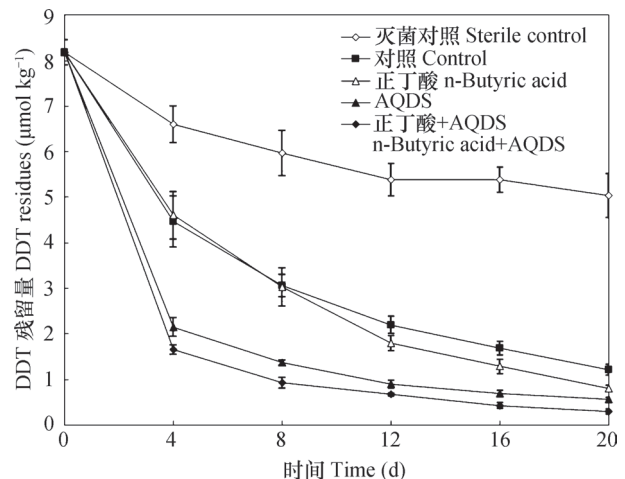


图2 不同处理土壤中DDT可提取态残留量随培养时间的变化

Fig. 2 Temporal variation of content of extractable DDT residue in the soil under incubation relative to different treatment

表3 不同处理土壤中DDT转化一级动力学常数 $k$  ( $d^{-1}$ )Table 3 First-order kinetic constants  $k$  ( $d^{-1}$ ) of DDT transformation in the soil under incubation relative to different treatment

处理 Treatment	$k$ ( $d^{-1}$ )	$r$
灭菌对照 Sterile control	$0.022 \pm 0.004e$	0.997
对照 Control	$0.091 \pm 0.007d$	0.989
正丁酸 n-Butyric acid	$0.114 \pm 0.005c$	0.998
AQDS	$0.123 \pm 0.006b$	0.937
正丁酸+AQDS n-Butyric acid+AQDS	$0.149 \pm 0.016a$	0.944

出,在整个培养过程中,灭菌处理的土壤中DDD生成量很少,最高时仅为 $0.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ;其余4个处理的DDD生成量均随培养时间逐渐增加,第20天时,4个处理土壤中DDD生成量达 $2.0 \sim 3.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 。在培养开始的前8 d,正丁酸处理的DDD生成与对照相比无显著差异( $p > 0.05$ ),从第12天至培养结束,正丁酸处理的DDD生成速率显著高于对照( $p < 0.05$ )。AQDS和正丁酸+AQDS处理的DDD生成速率均显著高于对照和正丁酸处理,而且正丁酸+AQDS处理的DDD生成最快( $p < 0.05$ )。

在非灭菌处理中,除DDD之外,本试验还检测到DDT的脱氯产物DDE和DDMU(表4)。整体而言,DDE和DDMU生成量随培养时间逐渐增加,而且DDE的生成速率高于DDMU,但DDE和DDMU

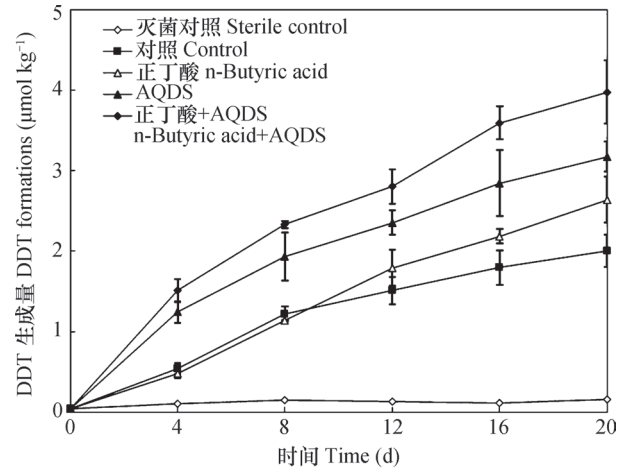


图3 不同处理土壤中DDD生成动态

Fig. 3 Dynamics of DDD formation in the soil under incubation relative to different treatment

生成量远低于DDD。整体而言,对照处理的DDE和DDMU生成速率小于正丁酸、AQDS和正丁酸+AQDS处理( $p < 0.05$ ),而DDE和DDMU生成速率在正丁酸、AQDS和正丁酸+AQDS处理之间无显著差异( $p > 0.05$ )。前人研究表明,DDT主要脱氯产物为DDD、DDE和DDMU<sup>[28]</sup>,本研究发现,在厌氧培养的红壤性水稻土中,DDD为DDT的主要脱氯产物,DDE和DDMU的生成量很少。而且本研究表明DDD作为DDT的主要降解产物具有很强的持久性,添加正丁酸和AQDS对促进DDD继续脱氯的效果并不十分显著,因此,下一步有必要针对加速DDD脱氯降解的技术方案进行研究。

表4 各采样时间不同处理土壤中DDE和DDMU生成量

Table 4 Generated quantities of DDE and DDMU at each sampling time in the soil under incubation relative to different treatment ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )

处理 Treatment	DDE ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )				
	4 d	8 d	12 d	16 d	20 d
灭菌对照 <sup>①</sup>	—	—	—	—	—
对照 <sup>②</sup>	$0.03 \pm 0.00b$	$0.08 \pm 0.01a$	$0.12 \pm 0.01a$	$0.15 \pm 0.01a$	$0.12 \pm 0.02b$
正丁酸 <sup>③</sup>	$0.04 \pm 0.00ab$	$0.07 \pm 0.01a$	$0.13 \pm 0.01a$	$0.17 \pm 0.02a$	$0.20 \pm 0.02a$
AQDS	$0.04 \pm 0.01a$	$0.08 \pm 0.01a$	$0.14 \pm 0.02a$	$0.17 \pm 0.02a$	$0.21 \pm 0.03a$
正丁酸+AQDS	$0.05 \pm 0.01a$	$0.07 \pm 0.00a$	$0.14 \pm 0.02a$	$0.17 \pm 0.03a$	$0.21 \pm 0.02a$
处理 Treatment	DDMU ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )				
	4 d	8 d	12 d	16 d	20d
灭菌对照 <sup>①</sup>	—	—	—	—	—
对照 <sup>②</sup>	$0.02 \pm 0.01a$	$0.03 \pm 0.00b$	$0.05 \pm 0.02a$	$0.04 \pm 0.01b$	$0.06 \pm 0.01b$
正丁酸 <sup>③</sup>	$0.02 \pm 0.00a$	$0.03 \pm 0.00b$	$0.07 \pm 0.01a$	$0.09 \pm 0.02a$	$0.08 \pm 0.01ab$
AQDS	$0.04 \pm 0.02a$	$0.05 \pm 0.01a$	$0.08 \pm 0.02a$	$0.09 \pm 0.01a$	$0.09 \pm 0.01a$
正丁酸+AQDS	$0.03 \pm 0.01a$	$0.06 \pm 0.01a$	$0.07 \pm 0.01a$	$0.11 \pm 0.02a$	$0.10 \pm 0.01a$

注: “—”表示未检出 Note: “—” was no determination ①Sterile control, ②Control, ③n-Butyric acid



DDT脱氯产物总量随培养时间的变化动态如图4所示。可以看出,在整个培养过程中,灭菌处理的土壤中DDT脱氯产物总量远低于其余4个处理;在培养的前8 d,正丁酸处理的DDT脱氯产物总量与对照相比无显著差异( $p > 0.05$ ),而AQDS和正丁酸+AQDS处理的DDT脱氯产物总量显著高于对照,而且正丁酸+AQDS处理的DDT脱氯产物总量最高( $p < 0.05$ )。从第12天到培养结束,除灭菌处理外的其余4个处理土壤中DDT脱氯产物总量高低顺序为:正丁酸+AQDS > AQDS > 正丁酸 > 对照( $p < 0.05$ )。分析表明,正丁酸和AQDS对加速DDT还原脱氯无显著交互作用( $p > 0.05$ )。

培养结束时,非灭菌处理的DDT脱氯产物总量为 $2.2 \sim 4.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ,占DDT初始量的24.1%~47.2%,远小于DDT可提取态残留的减少量(85.2%~96.3%);而且灭菌处理的DDT可提取态残留量减少了 $3.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ,而DDT脱氯产物总量最高仅为 $0.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 。由于DDT及其降解产物的蒸汽压很低,辛醇/水分配系数很高,在淹水条件下DDT及其脱氯产物的挥发损失量很少。因此,一部分DDT及其降解产物在有机质和黏土矿物等土壤组成导致的非生物固持作用下,在土壤中形成了结合态残留而不能被提取出来。由图2和图4可见,结合残留主要发生在培养的前4 d。结合态残留是被土壤黏粒和有机质牢固锁定而暂时失去生物活性和可降解性的部分,但随着土壤条件改变又可以释放出来重新具有生物活性<sup>[29]</sup>。

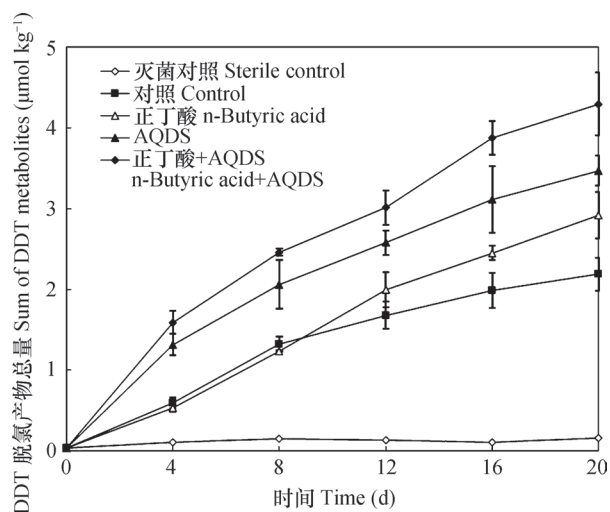


图4 不同处理土壤中DDT脱氯产物总量随培养时间的变化

Fig. 4 Temporal variation of the sum of DDT dechlorination products in the soil under incubation relative to different treatment

结果表明,添加正丁酸在培养的前8 d对DDT脱氯降解无显著影响,而在后期显著促进DDT脱氯降解,主要原因有以下3点:第一,添加正丁酸在前8d显著增加产 $\text{CH}_4$ 速率(图1),而 $\text{CH}_4$ 的生成与还原脱氯竞争电子<sup>[25]</sup>,第8天之后,随着产 $\text{CH}_4$ 速率降低,正丁酸发酵生成的直接电子供体 $\text{H}_2$ 能够促进DDT脱氯降解<sup>[30]</sup>。第二,添加正丁酸能够显著增加土壤中 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量(表2),表明正丁酸能够刺激铁还原菌将 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ , $\text{Fe}(\text{II})$ 作为还原剂能够有效促进DDT还原脱氯降解<sup>[11, 31]</sup>。第三,研究表明, $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物还原能够快速降低反应体系的 $\text{H}_2$ 分压<sup>[32]</sup>,进而抑制产甲烷过程与还原脱氯竞争电子,所以添加正丁酸能够在第8天之后显著促进DDT脱氯降解。

本研究表明,添加AQDS在整个培养过程中显著促进DDT脱氯降解,主要原因有以下3点:第一,添加AQDS显著提高反应体系的还原性(表1),因此促进DDT还原脱氯。第二,由于AQDS能够在铁还原菌和 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物之间传递电子<sup>[20, 22]</sup>,因此,添加AQDS显著增加土壤中 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量(表2), $\text{Fe}(\text{II})$ 作为电子供体能够有效促进DDT还原脱氯降解<sup>[11, 31]</sup>。第三,AQDS能够在脱氯微生物和DDT分子之间传递电子<sup>[22]</sup>,进而有效促进DDT还原脱氯。

同时添加正丁酸和AQDS对促进DDT还原脱氯的效果最佳。主要原因有以下几点:首先,添加正丁酸+AQDS显著提高反应体系的还原性(表1),进而促进DDT还原脱氯。其次,添加正丁酸能够发酵生成直接电子供体 $\text{H}_2$ ,AQDS能够将 $\text{H}_2$ 从铁还原菌传递给铁氧化物,进而加速 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物还原生成 $\text{Fe}(\text{II})$ (表2), $\text{Fe}(\text{II})$ 作为电子供体加速DDT还原脱氯<sup>[12, 20]</sup>。此外,随着正丁酸发酵生成大量 $\text{H}_2$ ,AQDS能够将 $\text{H}_2$ 从脱氯微生物传递给DDT分子,进而促进DDT还原脱氯。尽管同时添加正丁酸和AQDS也显著增加产 $\text{CH}_4$ 速率,但在电子穿梭体AQDS帮助下,DDT脱氯速率在整个培养过程中能够维持较高水平,表明AQDS能够提高脱氯微生物获得电子的效率。因此,同时添加电子供体基质和电子穿梭体是促进DDT还原脱氯的理想措施。

本研究发现,灭菌处理的DDT脱氯产物总量很少,表明DDT还原脱氯过程需要微生物的参与。由于微生物能够分解电子供体基质生成直接电子供体

$H_2$  [13-14], Fe(III)氧化物还原生成还原脱氯的电子供体Fe(II)也需要铁还原微生物的参与 [11], 而且微生物能将电子传递给DDT使其发生还原脱氯反应 [17, 20]。因此, DDT还原脱氯是微生物—化学耦合的复杂过程。

## 2.6 产甲烷、三价铁还原与还原脱氯的关系

由于在土壤中存在多个还原反应, 如产 $CH_4$ 过程, Fe(III)氧化物还原、还原脱氯等,  $H_2$ 为这些还原反应的直接电子供体 [25], 但这些反应对 $H_2$ 最低临界浓度的要求不同, 如还原脱氯 $<0.3\text{ nmol L}^{-1}$ , Fe(III)还原 $0.1\sim 0.8\text{ nmol L}^{-1}$ , 产甲烷 $5\sim 95\text{ nmol L}^{-1}$  [33]。由于脱氯微生物与 $H_2$ 之间的吸引力很强, 而且还原脱氯所释放的自由能较高, 在 $H_2$ 浓度较低条件下还原脱氯也能够发生 [15]。因此, 添加缓释 $H_2$ 的电子供体基质能够有效避免产甲烷过程与还原脱氯竞争电子。本研究发现, 添加正丁酸在前8 d显著促进产甲烷速率, 而对DDT还原脱氯无显著促进作用, 表明正丁酸不是理想的缓释 $H_2$ 电子供体基质。

由于Fe(III)还原与还原脱氯所需的 $H_2$ 分压均较低, 两者之间似乎存在竞争电子的作用。然而, 最近研究发现, 厌氧条件下铁氧化物存在对还原脱氯降解不仅没有抑制, 反而有促进作用 [12, 32]。主要原因是厌氧条件下铁还原菌能够氧化电子供体基质, 将电子传递给Fe(III), Fe(III)得到电子被还原成Fe(II), Fe(II)又作为电子供体将电子传递给氯代有机物同时自身失电子后又转化为Fe(III), 而氯代有机物得到电子失去一个氯取代基完成还原脱氯过程, 即铁氧化物对还原脱氯起催化作用 [11]。而且Fe(III)还原能够使体系中 $H_2$ 浓度迅速下降至较低水平, 从而有效避免了其他还原反应如产甲烷过程与还原脱氯竞争 $H_2$  [32]。本研究也发现, Fe(III)还原生成的Fe(II)量越高, DDT还原脱氯速率越快。

## 3 结论

厌氧条件下, 土壤中DDT还原脱氯降解主要生成DDD。由于土壤黏粒和土壤有机质的固持作用, 一部分DDT及其降解产物在土壤中形成结合态残留。添加正丁酸在培养前期对DDT还原脱氯无显著影响, 但在培养后期显著促进DDT还原脱氯降解。添加AQDS作为电子穿梭体在整个培养过程中显著

促进DDT还原脱氯降解。同时添加正丁酸和AQDS对促进DDT还原脱氯的效果最佳。研究表明, 同时添加电子供体基质和电子穿梭体是加速红壤性水稻土中DDT还原脱氯降解的理想措施。

## 参考文献

- [1] UNEP. 关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约. [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_ch.Pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_ch.Pdf), 2001-2005  
UNEP. Stockholm convention on persistent organic pollutants (In Chinese). [http://www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_ch.Pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_ch.Pdf), 2001-2005
- [2] 赵炳梓, 张佳宝, 周凌云, 等. 黄淮海地区典型农业土壤中六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的残留量研究. 土壤学报, 2005, 42(5): 761-768  
Zhao B Z, Zhang J B, Zhou L Y, et al. Residues of HCB and DDT in typical agricultural soils of Huang-Huai-Hai plain, China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(5): 761-768
- [3] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 苏南农田土壤有机氯农药残留规律. 土壤学报, 2004, 41(3): 414-419  
An Q, Dong Y H, Wang H, et al. Organochlorine pesticide residues in cultivated soils, in the south of Jiangsu, China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 414-419
- [4] 洪青, 蒋新, 李顺鹏. 微生物降解DDT研究进展. 土壤, 2008, 40(3): 329-334  
Hong Q, Jiang X, Li S P. Advances in study on microbiological degradation of DDT (In Chinese). *Soils*, 2008, 40(3): 329-334
- [5] 申荣艳, 骆永明, 章钢娅, 等. 长江三角洲地区城市污泥中多氯联苯和有机氯农药含量与组分研究. 土壤, 2006, 38(5): 539-546  
Shen R Y, Luo Y M, Zhang G Y, et al. PCBs and OCPs in municipal sludges from Yangtze River delta area. *Soils*, 2006, 38(5): 539-546
- [6] Sweetman A J, Dalla Valle M, Prevedouros K, et al. The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs): Interpreting and modeling field data. *Chemosphere*, 2005, 60: 959-972
- [7] Tsui L, Fan C, Chung Y, et al. Reductive dechlorination of tetrachloroethene by two compost samples with different maturity. *Bioresource Technology*, 2011, 102(22): 10498-10504
- [8] 刘翠英, 余贵芬, 蒋新. 土壤和沉积物中多氯代有机化合物厌氧降解研究进展. 生态学报, 2007, 27(8): 3482-3488

- Liu C Y, Yu G F, Jiang X, et al. Advance in anaerobic degradation of polychlorinated organic compounds (PCOCs) in soils and sediments (In Chinese). *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27 (8): 3482—3488
- [ 9 ] El Fantroussi S, Naveau H, Agathos S N. Anaerobic dechlorinating bacteria. *Biotechnology Progress*, 1998, 14 (2): 167—188
- [ 10 ] 李芳柏, 王旭刚, 周顺桂, 等. 红壤胶体铁氧化物界面有机氯的非生物转化研究进展. *生态环境*, 2006, 15 (5): 1343—1351
- Li F B, Wang X G, Zhou S G, et al. Reviews on abiotic transformation of organochlorines on the interface of iron oxides and water in red soil colloids (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2006, 15 (5): 1343—1351
- [ 11 ] Li F B, Wang X, Li Y, Liu C, et al. Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321: 332—341
- [ 12 ] Li F B, Li X M, Zhou S G, et al. Reductive dechlorination of DDT in dissimilatory iron-reducing system of *Shewanella decolorationis* S12 and  $\alpha$ -FeOOH. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 1733—1740
- [ 13 ] 胡海珠, 毛晓敏. 地下水高浓度三氯乙烯厌氧生物降解的进展. *科技导报*, 2010, 28 (21): 112—117
- Hu H Z, Mao X M. Review of anaerobic dechlorination of high concentrated trichloroethylene in groundwater (In Chinese). *Science and Technology*, 2010, 28 (21): 112—117
- [ 14 ] 刘翠英, 樊建凌, 蒋新. 电子供体对土壤中多氯代有机化合物厌氧脱氯作用研究进展. *土壤通报*, 2014, 45 (4): 1020—1024
- Liu C Y, Fan J L, Jiang X. Advance in reductive dechlorination of polychlorinated organic compounds (PCOCs) as affected by electronic donor substance (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2014, 45 (4): 1020—1024
- [ 15 ] Yu S, Semprini L. Comparison of trichloroethylene reductive dehalogenation by microbial communities stimulated on silicon-based organic compounds as slow-release anaerobic substrates. *Water Research*, 2002, 36: 4985—4996
- [ 16 ] van der Zee F R, Cervantes F J. Impact and application of electron shuttles on the redox (bio) transformation of contaminants: A review. *Biotechnology Advances*, 2009, 27 (3): 256—277
- [ 17 ] Aulenta F, Maio V D, Ferri T, et al. The humic acid analogue anthraquinone-2, 6-disulfonate (AQDS) serves as an electron shuttle in the electricity-driven microbial dechlorination of trichloroethene to cis-dichloroethene. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (24): 9728—9733
- [ 18 ] Cervantes F J, de Bok F A, Duong-Dac T, et al. Reduction of humic substances by halo-respiring, sulphate-reducing and methanogenic microorganisms. *Environmental Microbiology*, 2002, 4 (1): 51—57
- [ 19 ] Luijten M L G C, Weelink S A B, Godschalk B, et al. Anaerobic reduction and oxidation of quinone moieties and the reduction of oxidized metals by halo-respiring and related organisms. *FEMS Microbiology Ecology*, 2004, 49 (1): 145—150
- [ 20 ] Cao F, Liu T X, Wu C Y, et al. Enhanced biotransformation of DDTs by an iron-and humic-reducing bacteria *aeromonas hydrophila* HS01 upon addition of goethite and anthraquinone-2, 6-disulphonic disodium salt (AQDS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60: 11238—11244
- [ 21 ] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999
- [ 22 ] Chen M J, Cao F, Li F B, et al. Anaerobic transformation of DDT related to iron (III) reduction and microbial community structure in paddy soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61: 2224—2233
- [ 23 ] 刘翠英, 余贵芬, 蒋新, 等. 小分子有机碳对土壤中六氯苯厌氧降解及挥发的影响. *环境科学*, 2008, 29 (5): 1418—1424
- Liu C Y, Yu G F, Jiang X, et al. Effect of low-molecular-weight organic carbon on anaerobic degradation and volatilization of hexachlorobenzene in soils (In Chinese). *Environmental Science*, 2008, 29 (5): 1418—1424
- [ 24 ] Fan Y T, Zhang Y H, Zhang S F, et al. Efficient conversion of wheat straw wastes into biohydrogen gas by cow dung compost. *Bioresource Technology*, 2006, 97 (3): 500—505
- [ 25 ] Liu C Y, Jiang X, Wang F, et al. Hexachlorobenzene dechlorination as affected by nitrogen application in acidic paddy soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179: 709—714
- [ 26 ] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*, 1996, 382: 445—448
- [ 27 ] 李建政, 王卫娜, 马超, 等. 丁酸甲烷发酵优势菌

- 群的选育及其丁酸降解特性. 科技导报, 2008, 26 (11): 49—52
- Li J Z, Wang W N, Ma C, et al. Breeding of dominant microflora for butyric acid methane fermentation and its degrading characteristics (In Chinese). Science & Technology Review, 2008, 26 (11): 49—52
- [28] Yao F X, Jiang X, Yu G F, et al. Evaluation of accelerated dechlorination of DDT in acidic paddy soil. Chemosphere, 2006, 64 (4): 628—633
- [29] Dankwardt A, Hock B. Immunolocalization of non-extractable (bound) residues of pesticides and industrial contaminants in plants and soil. Chemosphere, 2001, 45 (4/5): 523—533
- [30] Fennell D E, Gossett J M. Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene. Environmental Science and Technology, 1997, 31 (3): 918—926
- [31] Methé B A, Nelson K E, Eisen J A, et al. Genome of geobacter sulfurreducens: Metal reduction in surface environments. Science, 2003, 302 (5652): 1967—1969
- [32] Wei N, Finneran K T. Influence of ferric iron on complete dechlorination of trichloroethylene (TCE) to ethene: Fe (III) reduction does not always inhibit complete dechlorination. Environmental Science and Technology, 2011, 45 (17): 7422—7430
- [33] Löffler F E, Tiedje J M, Sanford R A. Fraction of electrons consumed in electron acceptor reduction and hydrogen thresholds as indicators of halo-respiratory physiology. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65: 4049—4056

## Effect of AQDS Accelerating Anaerobic Dechlorination of DDT in Hydragic Acrisols

LIU Cuiying<sup>1</sup> WANG Zhuang<sup>2</sup> XU Xianghua<sup>1</sup> LUO Xueding<sup>1</sup>

(1 Jiangsu Key Laboratory of Agricultural Meteorology, College of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

(2 Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract** 1, 1, 1-Trichloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl) ethane (DDT) is one of the most extensively used organochlorine pesticides worldwide. As a result, DDT can be detected in various environmental compartments in recent years, and its concentration is much higher in the soil than in the air and water. Therefore, it is of great significance to develop an efficient technology to remedy DDT contaminated soils. Reductive dechlorination seems to be a crucial pathway for DDT degradation under anaerobic conditions, because the five electrophonic chlorine substituents in a DDT molecule make aerobic oxidative degradation difficult. However, reductive dechlorination requires the addition of two electrons for each chlorine removed. Therefore, the existence of electron donor substance and electron shuttle is vital to electron transfer, and hence may affect the reductive dechlorination of DDT in anaerobic reaction systems. In order to investigate reductive dechlorination rate of DDT in Hydragic Acrisols which is widely distributed in tropical and subtropical regions and contains abundant iron oxides; to examine single and interactive effects of n-butyric acid as electron donor substance and AQDS as electron shuttle on soil microorganisms degrading DDT; and to elucidate relationship between DDT dechlorination and methane generation rate, a batch anaerobic incubation experiment of Hydragic Acrisols was conducted. The experiment was designed to have five treatments, i.e. (1) Sterile control, (2) Control, (3) n-Butyric acid, (4) AQDS, and (5) n-Butyric acid + AQDS, and three replicates for each treatment. The treated samples in sealed culture flasks were incubated at 25 °C in darkness for 20 days. During the incubation, gases in the flasks were sampled once every four days for analysis of CH<sub>4</sub> concentration, and soil samples, too, for determination of Fe (II) contents,

DDT and its degradation products, and oxidation-reduction potential (Eh) of the reaction systems were measured simultaneously. Results show that after 20 days of incubation, DDT residue in treatment 1, 2, 3, 4 and 5 decreased by 44.5%, 85.2%, 90.2%, 93.2% and 96.3%, respectively, as compared with the initial value. In terms of first-order kinetic constants ( $k$ ) of DDT transformation, the five treatments displayed an order of Treatment 5 > Treatment 4 > Treatment 3 > Treatment 2 > Treatment 1. DDD (1, 1-dichloro-2, 2-bis (4-chlorophenyl) -ethane) was found to be the dominant degradation product of reductive dechlorination of DDT in the current assay. DDE (1, 1-dichloro-2, 2-bis (4-chlorophenyl) ethylene) and DDMU (1-chloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl) ethylene) were also detected as the secondary dechlorinated products of DDT, though not much, and the former was higher than the latter. Some non-extractable DDT and its degradation products were detected to be bonded by soil organic matter and clay particles, and hence retained in the soil as residues, mainly in the first 4 days of incubation. During the first 8 days of incubation, Treatment 3 significantly increased CH<sub>4</sub> generation rate, but did not do much DDT dechlorination. However, in the days later, with declining CH<sub>4</sub> generation rate and rising Fe ( II ) content, DDT dechlorination rate gradually increased in the treatment. The findings indicate that the amendment of n-butyric acid leads to competition for electrons between methanogenesis and reductive dechlorination of DDT during the early incubation period, which is not conducive to reductive dechlorination of DDT. The amendment of AQDS significantly increased soil Eh values and accelerated reduction of Fe ( III ) oxides into electron-donor Fe ( II ), thus promoting markedly reductive dechlorination of DDT, which indicate that the quinone moieties in AQDS molecules act as redox modulator promoting DDT dechlorination under anaerobic conditions. Treatment 5, the addition of nbutyric acid + AQDS, was the most efficient in accelerating reductive dechlorination of DDT, but in this effect, no significant interactive effect between the two was observed. The present study has demonstrated that the application of both electron donor substance and electron shuttle is an ideal approach to acceleration of DDT dechlorination in the soil, and the findings may have some important meanings for developing efficient *in situ* remediation technology for DDT contaminated soils.

**Key words** Persistent organic pollutants; Electron shuttle; Electron donor; Reductive dechlorination; Soil

(责任编辑: 檀满枝)

CONTENTS

**Reviews and Comments**

- Mechanism of Extracellular Electron Transfer among Microbe-Humic-Mineral in Soils: A Review ..... WU Yundang, LI Fangbai, LIU Tongxu ( 290 )  
 Effects of Long-term Fertilization on Key Processes of Soil Nitrogen Cycling in Agricultural Soil: A Review ..... WANG Jing, CHENG Yi, CAI Zucong, et al. ( 303 )

**Insights and Perspectives**

- Soil-borne Pathogens Should not Be Ignored by Soil Science ..... CAI Zucong, HUANG Xinqi ( 310 )

**Research Articles**

- Element Migration in S<sub>3</sub> Profile of the Shaolingyuan Loess-Paleosol Sequence in Xi'an and Its Paleoclimatic Implication ..... CHU Chunjie, ZHAO Jingbo ( 320 )  
 Estimation of Soil Salt Content over Partially Vegetated Areas Based on Blind Source Separation ..... LIU Ya, PAN Xianzhang, SHI Rongjie, et al. ( 330 )  
 Construction of Calibration Set based on the Land Use Types in Visible and Near-Infrared ( VIS-NIR) Model for Soil Organic Matter Estimation ..... LIU Yanfang, LU Yannian, GUO Long, et al. ( 340 )  
 Prediction of Soil Organic Matter based on Multi-resolution Remote Sensing Data and Random Forest Algorithm ..... WANG Yinyin, QI Yanbing, CHEN Yang, et al. ( 353 )  
 Characteristic Curves and Model Analysis of Soil Moisture in Collapse Mound Profiles in Southeast Hubei ..... DENG Yusong, DING Shuwen, CAI Chongfa, et al. ( 363 )  
 Research on Sediment and Solute Transport on Red Soil Slope under Simultaneous Influence of Scouring Flow ..... MA Meijing, WANG Junguang, GUO Zhonglu, et al. ( 373 )  
 Research on Soil Erosion Rate and Hydrodynamic Parameters of Landslide Accumulation Slope in Wenchuan Earthquake Area ..... WANG Renxin, HE Binghui, LI Tianyang, et al. ( 386 )  
 Effects of Saline Ice Water Irrigation on Distribution of Moisture and Salt Content in Coastal Saline Soil ..... ZHANG Yue, YANG Jingsong, YAO Rongjiang ( 399 )  
 Soil Temperature Regime in Guizhou Province Relative to Assessment Method ..... LU Xiaohui, DONG Yubo, TU Chenglong ( 409 )  
 Characteristics of Variation of Soil Temperature in Shrub Meadow Area of Lhasa ..... GONG Yuling, WANG Zhaofeng, ZHANG Yili, et al. ( 419 )  
 Soil Water Repellency of Sands and Clay as Affected by Particle Size ..... YANG Song, WU Junhua, DONG Hongyan, et al. ( 426 )  
 Effect of AQDS Accelerating Anaerobic Dechlorination of DDT in Hydragric Acrisols ..... LIU Cuiying, WANG Zhuang, XU Xianghua, et al. ( 436 )  
 Effect of Straw Returning via Deep Burial Coupled with Application of Fertilizer as Primer on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield ..... ZHAO Jinhua, ZHANG Congzhi, ZHANG Jiabao ( 448 )  
 Effects of Ozone Pollution on Different Active Organic Carbon Stocks in Wheat Farmland Soil ..... KOU Taiji, CHENG Xianghan, ZHANG Dongliang, et al. ( 455 )  
 Soil Organic Nitrogen Components and Their Contributions to Mineralizable Nitrogen in Paddy Soil of the Black Soil Region ..... CONG Yaohui, ZHANG Yuling, ZHANG Yulong, et al. ( 466 )  
 Effects of Soil and Water Conservation Measures on Soil Labile Organic Carbon and Soil Enzyme Activity in Gentle Slope Land of Red Soil ..... HUANG Shangshu, CHENG Yanhong, ZHONG Yijun, et al. ( 475 )  
 Ecological Stoichiometric Characteristics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus in Leaf-Litter-Soil System of *Picea Crassifolia* Forest in the Qilian Mountains ..... ZHAO Weijun, LIU Xiande, JIN Ming, et al. ( 488 )  
 The Application of Biomarker Genes for DNA/RNA-Stable Isotope Probing of Active Methanotrophs Responsible for Aerobic Methane Oxidation in Six Paddy Soils ..... ZHENG Yan, JIA Zhongjun ( 500 )  
 Screening of Phosphate-solubilizing Bacteria Adaptable to Corn and Effects of the Bacteria on the Growth of Corn ..... MEI Xinlan, SHAN Anqi, JIANG Yi, et al. ( 508 )  
 Response of Soil Nematode Community to Cultivation in Upland Red Soil Relative to Cultivation History and Its Significance as Indicator ..... WANG Mingwei, LIU Yudi, CHEN Xiaoyun, et al. ( 521 )  
 Nutrient Absorption and Nutrient Balance in an Agro-pastoral Compound Production Pattern of "Raising Geese in Corn Fields" in Tibet ..... SHA Zhipeng, ZHANG Yuyang, WANG Chao, et al. ( 531 )  
 Effects of Continuous Cropping of Processing Tomato on Physical-chemical Properties of and Microbial Biomass in the Soil ..... KANG Yalong, JING Feng, SUN Wenqing, et al. ( 542 )

**Research Notes**

- Mechanism of CTMAB Modifying BS-12 Modified Bentonite ..... YU Lu, MENG Zhaofu, LI Wenbin, et al. ( 550 )  
 Effects of Mechanical Soil Amelioration Method on Physical Properties of and Enzyme Activity in Planosol ..... MENG Qingying, ZHANG Chunfeng, JIA Huibin, et al. ( 559 )

**Cover Picture:** Microbial Extracellular Electron Transfer: Energy Transfer and Substance Transformation ( by WU Yundang, LI Fangbai, LIU Tongxu )

# 《土壤学报》编辑委员会

主 编：史学正

执行编委：(按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任：陈德明

责任编辑：卢 萍 檀满枝 陈荣府

## 土 壤 学 报

### Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 53 卷 第 2 期 2016 年 3 月

## ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 53 No. 2 Mar., 2016

编 辑 《土壤学报》编辑委员会  
地址：南京市北京东路 71 号 邮政编码：210008  
电话：025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica  
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China  
Tel: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正  
主 管 中 国 科 学 院  
主 办 中 国 土 壤 学 会  
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng  
Superintended by Chinese Academy of Sciences  
Sponsored by Soil Science Society of China  
Undertaken by Institute of Soil Science,  
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社  
地址：北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717

Published by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司  
总发行 科 学 出 版 社  
地址：北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717  
电话：010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company  
Distributed by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China  
Tel: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司  
地址：北京 399 信箱 邮政编码：100044

Oversea distributed by China International Book Trading Corporation  
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一连续出版物号：CN 32-1119/P

国内邮发代号：2-560

国外发行代号：BM45

定价：60.00 元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929

