

刘翠英, 王志宇, 杨冬胜. 纳米 Fe_3O_4 耦合 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 强化土壤中 DDT 厌氧降解研究[J]. 土壤学报, 2027,

LIU Cuiying, WANG Zhiyu, YANG Dongsheng. Study on the Anaerobic Degradation of DDT Enhanced by Nano- Fe_3O_4 Coupled with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2027,

纳米 Fe_3O_4 耦合 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 强化土壤中 DDT 厌氧降解研究*

刘翠英, 王志宇, 杨冬胜

(南京信息工程大学生态与应用气象学院, 农业与生态气象江苏省高校重点实验室, 中国气象局生态系统碳源汇重点开放实验室, 南京 210044)

摘要: 为阐明纳米磁铁矿 (Fe_3O_4) 与连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 交互作用对土壤中2,2-双(4-氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷 (DDT) 厌氧降解的影响及其作用机制, 采用红壤性水稻土进行泥浆厌氧培养试验, 设定8个处理: (1) 未灭菌DDT污染土 (CK), (2) 未灭菌DDT污染土+纳米 Fe_3O_4 (Fe_3O_4), (3) 未灭菌DDT污染土+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), (4) 未灭菌DDT污染土+纳米 Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), (5) 灭菌DDT污染土 (S-CK), (6) 灭菌DDT污染土+纳米 Fe_3O_4 (S- Fe_3O_4), (7) 灭菌DDT污染土+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), (8) 灭菌DDT污染土+纳米 Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (S- Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)。通过测定反应体系的pH、氧化还原电位 (Eh)、吸附态和溶解态二价铁含量变化, 揭示纳米 Fe_3O_4 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 交互作用对DDT还原脱氯的影响机制。结果表明, 不同处理DDT厌氧降解速率为: Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > S- Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > Fe_3O_4 > CK > S- Fe_3O_4 $\approx$ S-CK, 厌氧培养42 d后, 其DDT可提取态残留量分别减少了77.0%、68.4%、66.2%、60.8%、56.1%、52.6%、30.2%、29.4%, DDT的降解产物主要是2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1-二氯乙烷 (DDD)。分析表明, 土壤微生物、纳米 Fe_3O_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 均对DDT厌氧降解有显著促进作用, 且其作用由大到小依次为: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、土壤微生物、纳米 Fe_3O_4 , 但三个因素之间无显著交互作用; DDT残留量与反应体系中吸附态Fe(II)含量之间呈现显著负相关关系。因此, 在淹水条件下联合应用纳米 Fe_3O_4 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 是修复多氯代有机化合物污染土壤的有效措施。

关键词: 2,2-双(4-氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷 (DDT); 降解; 异化铁还原; 连二亚硫酸盐; 水稻土

中图分类号: X131.3

文献标志码: A

Study on the Anaerobic Degradation of DDT Enhanced by Nano- Fe_3O_4 Coupled with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Soil

LIU Cuiying, WANG Zhiyu, YANG Dongsheng

(Key Laboratory of Ecosystem Carbon Source and Sink-China Meteorological Administration (ECSS-CMA), Jiangsu Provincial University Key Laboratory of Agricultural and Ecological Meteorology, School of Ecology and Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: 【Objective】2,2-Bis(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (DDT), a typical persistent organic pollutant, remains widely accumulated in soil due to its high stability, posing severe threats to the ecological security of soil.

*江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金 (BE2022302) 资助 Supported by the Special Funds for Carbon Peaking and Carbon Neutrality Science and Technology Innovation of Jiangsu Province, China (No. BE2022302)

作者简介: 刘翠英 (1982—), 女, 副教授, 主要研究方向为土壤环境化学与有机污染物控制。E-mail: 002263@nuist.edu.cn

收稿日期: 2026-01-20; 收到修改稿日期: 2026-06-09; 网络首发日期 (www.cnki.net):

Magnetite can enhance the efficiency of extracellular electron transfer of microorganisms, and dithionite, as a reducing agent, may drive the chemical reductive dechlorination of DDT. Thus, this study aims to elucidate the effect and its mechanism of the interaction of nano-magnetite (Fe_3O_4) and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ on the anaerobic degradation of DDT in paddy soil. **【Method】** A slurry anaerobic incubation experiment using hydragric Acrisols was designed by setting up the following eight treatments: (1) Unsterilized DDT-contaminated soil (CK), (2) Unsterilized DDT-contaminated soil+nano- Fe_3O_4 (Fe_3O_4), (3) Unsterilized DDT-contaminated soil+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), (4) Unsterilized DDT-contaminated soil+nano- Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), (5) Sterilized DDT-contaminated soil (S-CK), (6) Sterilized DDT-contaminated soil+nano- Fe_3O_4 (S- Fe_3O_4), (7) Sterilized DDT-contaminated soil+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), (8) Sterilized DDT-contaminated soil+nano- Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (S- Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). During the anaerobic incubation period, dynamic changes of pH, Eh, adsorbed Fe(II), and dissolved Fe(II) in slurries were regularly monitored, and their correlation with DDT degradation dynamics was quantitatively analyzed to reveal the driving factors of reductive dechlorination. **【Result】** Results showed that the anaerobic degradation rates of DDT for different treatments were Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > S- Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > Fe_3O_4 > CK > S- Fe_3O_4 $\approx$ S-CK. After 42 d of anaerobic incubation, the extractable residues of DDT decreased by 77.0%, 68.4%, 66.2%, 60.8%, 56.1%, 52.6%, 30.2%, and 29.4%, respectively, for the treatments of Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, S- Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Fe_3O_4 , CK, S- Fe_3O_4 , and S-CK. The dominant degradation product of DDT was 1, 1-dichloro-2, 2-bis(4-chlorophenyl)-ethane (DDD), with a small amount of 1, 1-dichloro-2, 2-bis(4-chlorophenyl)ethylene (DDE) and 1-chloro-2, 2-bis(4-chlorophenyl)ethylene (DDMU). Soil microorganisms, nano- Fe_3O_4 , and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ all significantly enhanced the anaerobic degradation of DDT, and the order of their effects was $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ > soil microorganisms > nano- Fe_3O_4 , but there was no significant interaction among the three factors. A highly significant negative correlation was observed between DDT residues and the contents of adsorbed Fe(II) in the reaction systems, indicating that adsorbed Fe(II) was the key factor driving the anaerobic degradation of DDT. **【Conclusion】** In conclusion, the combined application of nano- Fe_3O_4 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ under flooded anaerobic conditions can effectively accelerate the reductive dechlorination of DDT in soil, which is a feasible remediation strategy for soils contaminated with polychlorinated organic compounds. **Key words:** 2,2-Bis(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (DDT); Degradation; Dissimilatory iron reduction; Dithionite; Paddy soil

有机氯农药2,2-双(4-氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷 (DDT), 曾广泛用于农业害虫防治和疟疾等虫媒传染病防控, 其化学性质稳定、脂溶性强, 易在土壤中长期残留^[1]。尽管我国1983年已禁止DDT生产和使用, 但由于其半衰期长达数十年, 土壤中仍普遍存在DDT残留。调查显示, 我国土壤中DDT及其脱氯产物总量超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的点位占比达1.9%^[2]。目前, 我国南方地区土壤DDT残留量高于北方, 老旧工业区及长期种植区残留较多。垂直分布上则表现为表层 (0~20 cm) 土壤污染最严重, 随深度增加DDT含量逐渐降低^[3]。这些DDT残留不仅影响土壤生态功能, 还可通过农作物吸收及食物链富集, 干扰生物内分泌系统, 对生态系统和人体健康构成潜在威胁。

强化有机氯化合物的脱氯降解一直是环境科学领域研究的热点。氯原子的电负性较高, 使有机氯分子中碳原子的电子云密度较低, 导致其在厌氧条件下容易受到还原剂的亲核攻击, 发生还原脱氯降解。在DDT分子中, 两个氯原子直接连于苯环, 另有三个氯原子连在烷烃链的同一个碳原子上。苯环上的氯原子与苯环形成稳定的 $p-\pi$ 共轭, 导致该位点的氯极难脱除。DDT最主要的降解途径是烷基碳上的氯被氢原子取代, 生成2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1-二氯乙烷(DDD), DDD可进一步脱氯生成2, 2-双(4-氯苯基)-1-氯乙烯(DDMU)和4, 4'-二氯二苯甲酮(DBP)等产物; 或者通过脱氯化氢, 生成2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1-二氯乙烯(DDE), DDE进一步脱氯生成DDMU^[1]。研究发现, 土壤中DDT还原脱氯大多仅停留在生成DDD和DDE阶段, 很难继续发生脱氯降解^[1]。因此, 亟需探索DDT强化降解措施, 实现其快速和深度脱氯降解。

有机氯的厌氧脱氯包括非生物途径和微生物直接脱氯途径,其中,非生物脱氯是以还原性物质作为电子供体,使有机氯发生还原脱氯降解^[4-5]。微生物直接脱氯是某些特定微生物的厌氧呼吸脱氯作用,脱氯功能微生物可使电子供体基质氧化,释放电子,电子传递给有机氯使其发生还原脱氯降解,在此过程中释放的能量被微生物利用^[4]。总之,土壤中有有机氯的厌氧脱氯与电子转移过程以及参与该过程的微生物作用密切相关。

磁铁矿(Fe_3O_4)在自然环境中普遍存在。 Fe_3O_4 的晶体结构允许电子通过跳跃机制或能带传导进行快速迁移,因此具有显著的导电性。在此机制中, Fe_3O_4 的角色从一个被动的电子受体转变为一个主动的“电子导线”^[6]。纳米级 Fe_3O_4 粒径小,更容易挤插在微生物与电子受体间的缝隙中,在微生物与电子受体之间形成一个连续的导电网络^[7]。由此推测,添加纳米 Fe_3O_4 能够有效强化微生物胞外电子传递效率,进而促进有机氯化合物还原脱氯降解。

以连二亚硫酸盐为代表的新型还原技术常被用于污染土壤修复。 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 具有还原性,且自身热力学性质不稳定,即使在外界催化条件下,也可缓慢发生裂解反应,生成强还原性自由基 $\text{SO}_2^{\cdot-}$ ^[8-9]。已有研究证实,在富铁土壤中,连二亚硫酸盐可将土壤固相中的 Fe(III) (如赤铁矿、针铁矿等铁氧化物)还原为游离态 Fe(II) 。这些游离态 Fe(II) 易被土壤胶体颗粒吸附,形成氧化还原活性更高的吸附态 Fe(II) ,吸附态 Fe(II) 可实现快速电子传递,有效攻击有机氯化合物的C-Cl键,使其发生还原脱氯降解^[9]。尽管纳米 Fe_3O_4 的电子传递作用和连二亚硫酸盐的还原作用已被证实,但二者的耦合作用及其机制仍不明确。因此,探究连二亚硫酸盐与纳米 Fe_3O_4 交互作用对DDT还原脱氯效率及路径的影响,明确其微观作用机制,对于开发高效、低成本的有机氯污染土壤修复技术具有重要意义。

本研究以红壤性水稻土为研究对象,开展厌氧泥浆培养试验。假设纳米 Fe_3O_4 与连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)耦合能构建“化学还原驱动-生物还原响应-电子传递强化”的协同体系。为验证该假设,本研究依托 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的还原作用与纳米 Fe_3O_4 的电子传递作用,构建化学-生物协同降解体系,主要目标:(1)探究纳米 Fe_3O_4 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 单独及联合作用下DDT的厌氧降解特征;(2)明确不同处理DDT降解效率与pH、Eh、吸附态 Fe(II) 、溶解态 Fe(II) 等因子的内在关联;(3)揭示纳米 Fe_3O_4 耦合 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 强化DDT降解的生物化学机制;(4)评估该耦合体系的应用潜力,为有机氯污染土壤高效修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为江西鹰潭地区的红壤性水稻土,取表层土(0~20 cm)。土样经自然风干后过2 mm筛。供试土壤pH为5.4,有机质 $43.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,可溶性有机碳 $48.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,游离氧化铁 $26.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,无定形氧化铁 $2.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,土壤中 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 为21.4,黏粒、粉粒和砂粒含量分别为247、451和302 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。具体分析参考文献[10]。

1.2 纳米 Fe_3O_4 的制备及表征

供试纳米 Fe_3O_4 采用化学共沉淀法制备^[11]。采用扫描电子显微镜(Quanta 250 FEG, FEI公司,美国)观察其表面形貌。使用比表面积及孔径分析仪(V-Sorb 2800P, 国仪量子技术股份有限公司,合肥)测定其氮气吸/脱附曲线(77 K),并通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积测定法计算其比表面积、孔容与孔径大小。采用X射线衍射仪(D2PHASER, Bruker公司,德国)分析其晶型结构。

1.3 试验设计

本试验采用土/水质量比为1/5的泥浆进行厌氧培养试验。反应容器为60 mL的棕色血清瓶。共设置8个处理:(1)未灭菌DDT污染土(CK), (2)未灭菌DDT污染土+纳米 Fe_3O_4

(Fe_3O_4)，(3) 未灭菌 DDT 污染土+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)，(4) 未灭菌 DDT 污染土+纳米 Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)，(5) 灭菌 DDT 污染土 (S-CK)，(6) 灭菌 DDT 污染土+纳米 Fe_3O_4 (S- Fe_3O_4)，(7) 灭菌 DDT 污染土+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)，(8) 灭菌 DDT 污染土+纳米 Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (S- Fe_3O_4 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)。每个处理设置 3 个重复。灭菌土壤是将土壤在 121℃ 的高压灭菌锅中处理 30 min 获得。处理 (1)、(2)、(5)、(6) 为 6 g 土壤与 30 mL 超纯水制成的泥浆，处理 (3)、(4)、(7)、(8) 为 6 g 土壤与 30 mL 浓度为 200 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液制成的泥浆，处理 (2)、(4)、(6)、(8) 按照 2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干土的比例添加 0.012 g 纳米 Fe_3O_4 。测得 DDT 初始浓度为 28.21 $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干土。将所有处理的血清瓶装好后混匀，置于 25℃ 的振荡培养箱 (150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 中避光培养，分别在培养的第 0、7、14、21、28、35、42 天进行破坏性采样，测定反应体系的 pH、氧化还原电位 (Eh)、DDT 及其降解产物浓度、溶解态和吸附态 Fe(II) 含量。

1.4 分析方法

每次采样前，先原位测定泥浆的 pH 和 Eh，方法参照文献[1]。溶解态和吸附态 Fe(II) 参照 Li 等^[12]的方法进行测定。DDT 及其降解产物的提取和净化方法参照文献[13] 中的方法。采用气相色谱-电子捕获检测器 (Agilent 6890，安捷伦科技有限公司，美国) 测定 DDT 及其降解产物浓度，仪器测定条件同文献[13]。

1.5 数据分析

分别配制 DDT、DDD、DDE、DDMU 和 DBP 标准溶液，采用外标法对所测数据进行质量控制 ($R^2 > 0.999$)。利用 Excel 2019 完成数据的初步统计与分析，利用 Origin 2022 完成图形的绘制与反应动力学方程的拟合，利用 SPSS 18.0 完成显著性差异分析。

2 结果

2.1 纳米 Fe_3O_4 的表征

由扫描电镜观察结果 (图 1a) 可以看出，纳米 Fe_3O_4 呈细小颗粒状，粒径小于 100 nm，BET 法测得其比表面积为 68.59 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，总孔容为 0.06 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均孔径为 3.15 nm。

纳米 Fe_3O_4 的 X 射线衍射 (XRD) (图 1b) 出现 6 个衍射峰， 2θ 分别为 30.1°、35.5°、43.1°、53.4°、57.0°、62.6°，各衍射峰分别对应 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 6 个晶面，表明制备的纳米 Fe_3O_4 为尖晶石结构^[11]。

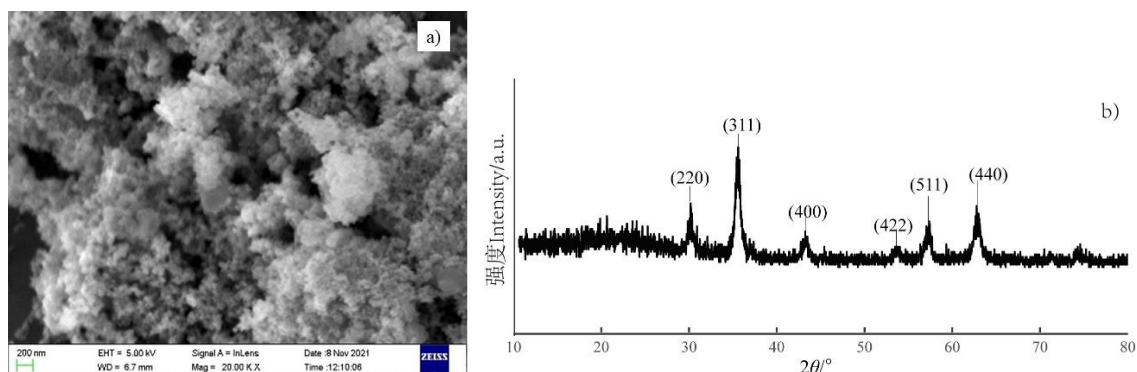


图 1 纳米 Fe_3O_4 的扫描电镜 (SEM) 图 (a) 和 X 射线衍射 (XRD) 图谱 (b)

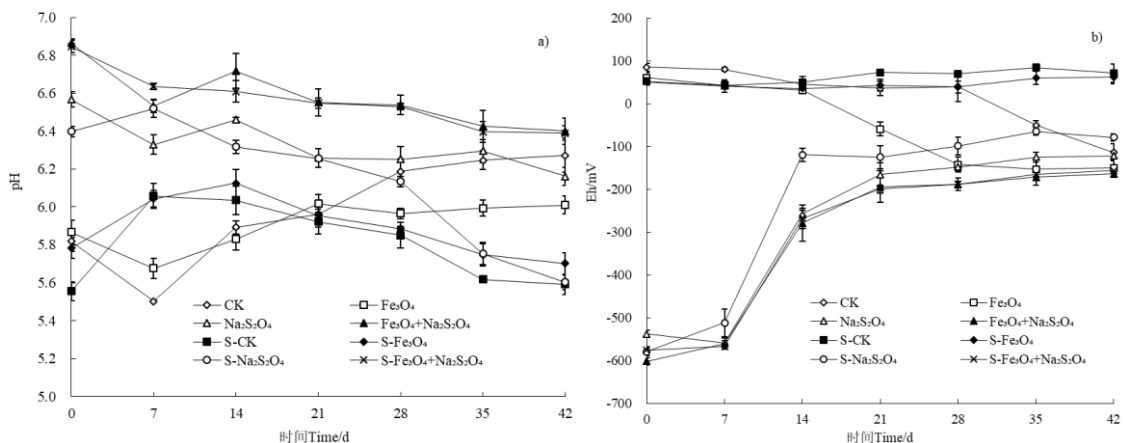
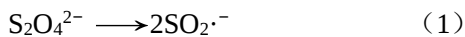
Fig. 1 The scanning electron microscope (SEM) photo (a) and X-ray diffraction (XRD) pattern (b) of nano- Fe_3O_4

2.2 反应体系的 pH 和 Eh 变化

图 2a 为不同处理反应体系的 pH 随培养时间的变化过程。可以看出, 添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理的初始 pH 均显著高于未添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的处理 ($P<0.05$), 这是由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可与反应体系中的 H^+ 反应, 导致反应体系的 pH 升高^[14]。随着培养时间的延长, 添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理组的 pH 均呈现逐渐降低的趋势, 至培养结束时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{S-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{S-Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理的 pH 分别降低了 0.4、0.5、0.8、0.5。一方面, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 作为还原剂将电子转移给电子受体时会产生 H^+ ^[15]; 另一方面, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 在水溶液中不稳定, 会逐渐发生分解, 产生 H^+ , 造成体系 pH 降低^[16]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理的 pH 显著高于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理, $\text{S-Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理的 pH 显著高于 $\text{S-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理, 表明纳米 Fe_3O_4 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 交互作用可使反应体系的 pH 维持较高水平。CK 和 Fe_3O_4 处理的 pH 在厌氧培养的前 7 d 内均降低了 0.2, 之后又逐渐升高, 最终分别稳定在 6.3 和 6.0。主要原因是土壤有机质厌氧发酵产生的有机酸类物质使 pH 降低, 随后厌氧发酵产物被微生物作为电子供体基质而逐渐消耗, 导致体系的 pH 逐渐升高^[17]。但 S-CK 和 S- Fe_3O_4 处理的 pH 在 5.6~6.1 波动, 是因为灭菌体系中缺乏相应的厌氧微生物, 限制了厌氧发酵过程。

图 2b 为不同处理反应体系的 Eh 随培养时间的变化。可以看出, 在整个培养过程中, 各处理的 Eh 平均值表现为: S-CK (63 mV) > S- Fe_3O_4 (48 mV) > CK (18 mV) > Fe_3O_4 (-53 mV) > S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (-225 mV) > $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (-274 mV) > S- $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (-302 mV) > $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (-308 mV)。即灭菌处理的 Eh 高于对应的未灭菌处理, 添加 Fe_3O_4 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 均可降低反应体系的 Eh, 且 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的效果远远强于 Fe_3O_4 , 添加 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的反应体系 Eh 最低。

CK 和 Fe_3O_4 处理的 Eh 随培养时间呈逐渐降低趋势, 培养结束时, 其 Eh 分别降低至 -114 和 -150 mV。而 S-CK 和 S- Fe_3O_4 处理的 Eh 变化很小, 在 35~85 mV 波动。培养后期, CK 处理的 Eh 显著低于 S-CK, Fe_3O_4 处理的 Eh 显著低于 S- Fe_3O_4 ($P<0.05$), 这与 Zhu 等^[18]的研究结果一致, 因为在厌氧微生物作用下, 生成还原态产物可使反应体系的还原性增强。添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的 4 个处理 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、S- $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 的反应体系 Eh 显著低于其他处理, 是由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 具有较强的还原性, 而且 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 S-S 键能较小, 容易断裂, 产生还原性更强的 $\text{SO}_2^{\cdot-}$ (式 (1)), 会导致反应体系的 Eh 显著降低^[14]。随着培养的进行, 添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的 4 个处理的 Eh 先迅速升高, 然后基本保持稳定, 是因为随着 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 $\text{SO}_2^{\cdot-}$ 逐渐将电子转移给电子受体, 生成了还原性较弱的产物, 导致体系 Eh 上升。



注: CK, 未灭菌 DDT 污染土; Fe_3O_4 , 未灭菌 DDT 污染土+纳米 Fe_3O_4 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 未灭菌 DDT 污染土+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 未灭菌 DDT 污染土+纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; S-CK, 灭菌 DDT 污染土; S- Fe_3O_4 , 灭菌 DDT 污染土+纳米 Fe_3O_4 ; S- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 灭菌 DDT 污染土+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; S- $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 灭菌 DDT 污染土+纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。下同。Note: CK is unsterilized DDT-contaminated soil; Fe_3O_4 is unsterilized DDT-contaminated soil+nano- Fe_3O_4 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ is unsterilized DDT-contaminated soil+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ is unsterilized DDT-contaminated soil+nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; S-CK is sterilized DDT-contaminated soil; S-

Fe₃O₄ is sterilized DDT-contaminated soil+nano-Fe₃O₄; S-Na₂S₂O₄ is sterilized DDT-contaminated soil+Na₂S₂O₄; S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ is sterilized DDT-contaminated soil+nano-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄. The same below.

图2 不同处理泥浆的 pH (a) 和氧化还原电位 (Eh, b) 随培养时间的变化

Fig.2 The dynamics of pH (a) and redox potential (Eh, b) values in different slurry treatments with incubation

2.3 反应体系的 Fe(II)变化

图 3a 为不同处理反应体系中吸附态 Fe(II)含量随培养时间的变化。可以看出, 整个培养期间, S-CK 和 S-Fe₃O₄ 处理的吸附态 Fe(II)含量一直很低, 而 CK 和 Fe₃O₄ 处理吸附态 Fe(II)含量随培养时间不断增加, 表明微生物的参与对吸附态 Fe(II)的生成至关重要。异化铁还原菌能够将有机质分解产生的电子转移给铁氧化物, 促进 Fe(III)还原溶解, 反应生成的 Fe²⁺可与土壤中各种有机酸及无机阴离子发生络合作用, 生成的铁络合物主要以吸附态 Fe(II)存在于土壤矿物表面^[5]。整个培养期间, Fe₃O₄ 处理的吸附态 Fe(II)含量一直高于 CK, 是由于纳米 Fe₃O₄ 不仅刺激了铁还原微生物的活性, 而且能够提高微生物的胞外电子传递效率, 进而促进了吸附态 Fe(II)的产生^[19]。S-Na₂S₂O₄ 和 S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ 处理的吸附态 Fe(II)含量在整个培养期间均呈现不断上升的趋势, 且在前 7 d 的增幅最大, 这主要是由于 S₂O₄²⁻ 可将电子传递给 Fe(III), 促进 Fe(III)的非生物还原 (式 (2))^[15], 但随着 S₂O₄²⁻ 的逐渐消耗, 吸附态 Fe(II)的增速变慢。Na₂S₂O₄ 处理的吸附态 Fe(II)显著高于 S-Na₂S₂O₄ 处理, Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ 处理的吸附态 Fe(II)显著高于 S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ 处理, 这进一步证明微生物的参与能够促进 Fe(III)还原生成吸附态 Fe(II)。

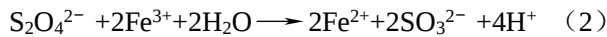


图 3b 为不同处理反应体系中溶解态 Fe(II)含量变化动态。可以看出, 在整个培养期间, 添加纳米 Fe₃O₄ 处理的溶解态 Fe(II)含量从第 7 天开始缓慢升高, 这主要是由于前期的 Eh 较高, 随着 Eh 降低, 土壤还原性增强, 启动了 Fe(III)的还原, 生成溶解态 Fe(II)。添加 Na₂S₂O₄ 的 4 个处理 (Na₂S₂O₄、S-Na₂S₂O₄、Fe₃O₄+Na₂S₂O₄、S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄) 溶解态 Fe(II)含量在前 7 d 内出现了激增, 但是第 21 天之后呈现下降趋势, 可能因为吸附态 Fe(II)是驱动土壤中还原反应的主要铁形态, 随着吸附态 Fe(II)逐渐消耗, 溶解态 Fe(II)转化为吸附态 Fe(II), 进而导致溶解态 Fe(II)含量下降。

对比图 3a 和图 3b 可以看出, 溶解态 Fe(II)的含量显著低于吸附态 Fe(II)。一方面, 因为 Fe²⁺与土壤中的各类有机酸 (如柠檬酸、草酸、苹果酸等) 及无机阴离子 (如磷酸根、碳酸根、氯离子等) 发生络合反应, 这些反应形成的铁络合物, 受土壤矿物表面电荷特性与吸附能力的影响, 绝大部分以吸附态 Fe(II)的形式附着在土壤矿物表面^[5]; 另一方面, 因为 S₂O₄²⁻ 在溶液中进行分解, 生成的 S²⁻ 可与 Fe²⁺ 作用生成 FeS 沉淀, 进而降低了溶解态 Fe(II)的含量^[20]。

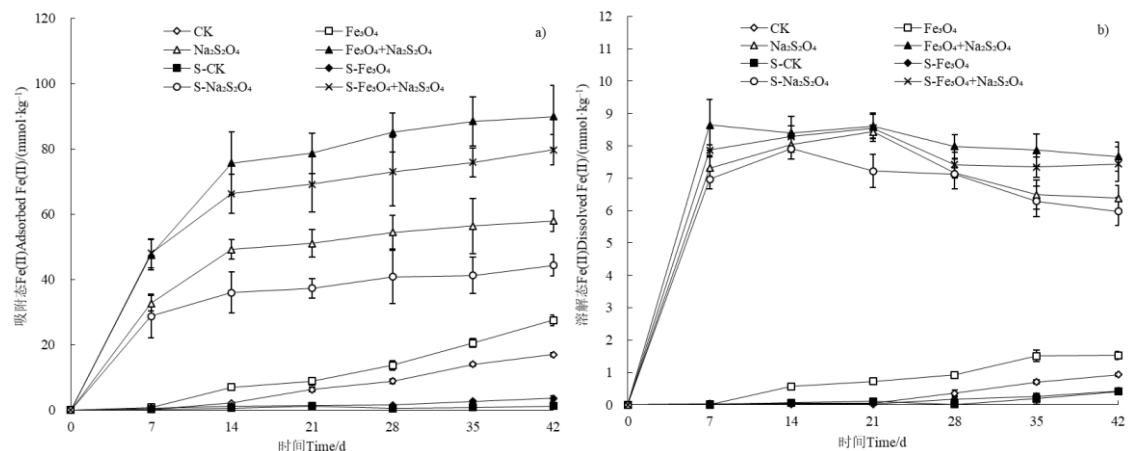


图3 不同处理泥浆中吸附态 (a) 和溶解态 (b) Fe(II)含量随培养时间的变化

Fig.3 The dynamics of adsorbed (a) and dissolved Fe(II) concentrations (b) in different slurry treatments with incubation

2.4 不同处理土壤中 DDT 残留动态

图 4 为不同处理反应体系的 DDT 残留量变化动态。培养结束时, S-CK 和 S-Fe₃O₄ 处理的 DDT 残留量仅分别减少了 29.4%和 30.2%。CK 和 Fe₃O₄ 处理的 DDT 残留量在培养的前 7 d 降低最快, 之后逐渐变缓, 培养至第 42 天时, DDT 残留量分别减少了 52.6%和 56.1%。可能因为在培养前期, 土壤有机质可吸附固定 DDT, 使其采用常规方法无法提取出来, 导致 DDT 的可提取态残留量显著降低。添加 Na₂S₂O₄ 的 4 个处理 (Na₂S₂O₄、Fe₃O₄+Na₂S₂O₄、S-Na₂S₂O₄、S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄) DDT 残留量随培养时间延长不断减少, 至第 42 天时, 分别减少了 66.2%、77.0%、60.8%、68.4%, 显著高于未添加 Na₂S₂O₄ 处理的 DDT 消减量 ($P<0.05$)。

对比 S-Na₂S₂O₄ 和 Fe₃O₄ 处理, 可以看出在培养的前 7 d 内, 其 DDT 消减量差异较大, 但随着培养的进行, 两者差异逐渐缩小。这是因为 S₂O₄²⁻ 驱动的化学还原反应速率较快, 导致体系中 Fe(II) 含量迅速升高, 反应前期 DDT 降解很快 (图 4), 但由于体系中缺乏相应的功能微生物, 使脱氯反应的“后劲不足”, 在培养至 42 d 时, 两个处理的 DDT 残留量无显著差异 ($P>0.05$)。Na₂S₂O₄ 处理的 DDT 降解速率高于 S-Na₂S₂O₄, Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ 处理的 DDT 降解速率高于 S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ ($P<0.05$), 表明添加 Na₂S₂O₄ 后, 驱动 DDT 厌氧降解的既有非生物作用也有微生物作用。S-Na₂S₂O₄ 较 S-CK 处理的 DDT 消减量高 31.4%, 这表明添加 Na₂S₂O₄ 处理的 DDT 降解是以非生物作用为主导。

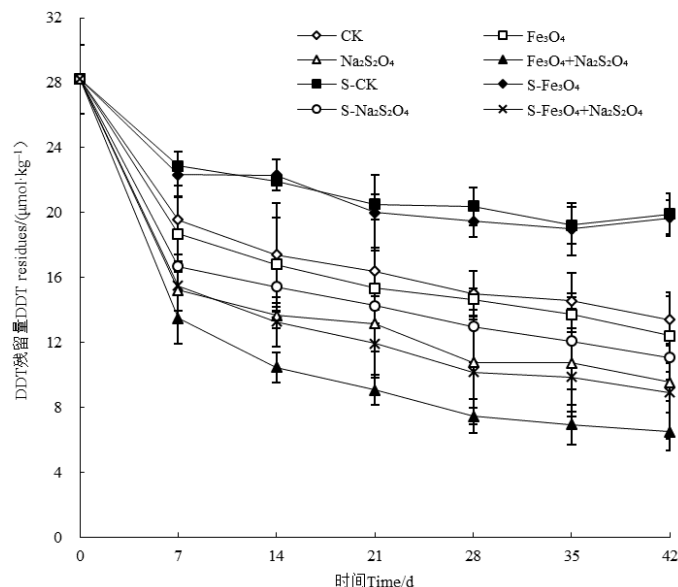


图 4 不同处理泥浆中 2,2-双(4-氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷 (DDT) 可提取态残留量随培养时间的变化

Fig.4 The concentration dynamics of extractable 2,2-Bis(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (DDT) residues in different slurry treatments with incubation

分别用准一级降解动力学和准二级降解动力学方程^[4]拟合整个培养期间不同处理 DDT 降解动态。结果 (表 1) 表明, DDT 消减更符合准二级动力学模型, 且 8 个处理的 DDT 消减速率为: Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ > S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ > Na₂S₂O₄ > S-Na₂S₂O₄ > Fe₃O₄ > CK > S-Fe₃O₄ ≈ S-CK。

表 1 不同处理的准一级、准二级动力学拟合结果

Table 1 The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic fitting results for different treatments

处理	准一级动力学 Pseudo-first-order kinetic			准二级动力学 Pseudo-second-order kinetic		
Treatments	k_1/d^{-1}	R^2	$t_{1/2}/d$	$k_2/(d^{-1} \cdot \mu mol^{-1})$	R^2	$t_{1/2}/d$
CK	0.010 3	0.978 6	67.28	0.000 6	0.986 9	59.10
Fe ₃ O ₄	0.011 1	0.972 3	62.43	0.000 7	0.987 0	50.66

Na ₂ S ₂ O ₄	0.013 3	0.957 2	52.11	0.001 1	0.953 6	32.24
Fe ₃ O ₄ +Na ₂ S ₂ O ₄	0.020 8	0.948 8	33.32	0.002 3	0.978 2	15.42
S-CK	0.004 5	0.823 1	154.00	0.000 2	0.831 5	177.30
S-Fe ₃ O ₄	0.004 7	0.728 0	147.45	0.000 2	0.737 6	177.30
S-Na ₂ S ₂ O ₄	0.011 8	0.976 7	58.73	0.000 9	0.994 5	39.40
S-Fe ₃ O ₄ +Na ₂ S ₂ O ₄	0.015 5	0.971 8	44.71	0.001 3	0.984 2	27.28

注: k_1 , 准一级速率常数; k_2 , 准二速率常数; R^2 , 决定系数, $t_{1/2}$, 半衰期。 Note: k_1 is pseudo-first-order rate constant; k_2 is pseudo-second-order rate constant; R^2 is determination coefficient; $t_{1/2}$ is half-life.

2.5 DDT 降解产物

本研究检测出 DDT 降解主产物为 DDD, 另有少量 DDE 和 DDMU (表 2)。DDD、DDE 和 DDMU 的含量均随培养时间延长而不断增加, 所以 3 种降解产物的总量也随培养时间不断增加(图 5)。8 个处理 DDT 降解产物总量表现为: Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ > S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ > Na₂S₂O₄ > S-Na₂S₂O₄ > Fe₃O₄ > CK > S-Fe₃O₄ > S-CK, 与可提取态 DDT 残留量的差异相吻合。由此可见, DDT 一方面通过烷基碳上的氯被氢亲核取代, 生成 DDD, 另一方面可通过消除反应脱去氯化氢, 生成 DDE, DDD 与 DDE 可进一步发生脱氯转化生成 DDMU。研究表明, DDT 及其还原脱氯产物 DDD、DDE、DDMU 均属于高脂溶性、难降解有机污染物, 其急性毒性强弱顺序为: DDT > DDD > DDE > DDMU。其中, DDD 同时具有致癌性与内分泌干扰活性, DDE 为典型的强效抗雄激素物质并具有肌肉毒性, DDMU 毒性相对较低, 但仍存在潜在的内分泌干扰效应^[21]。因此, DDT 在环境中的转化产物仍具有显著的环境风险与健康危害, 有必要进一步开展其环境行为、毒性机制及高效降解去除技术研究。

由图 4 和图 5 可以看出, 每个处理的 DDT 降解产物的总量均远远小于 DDT 消减量。上述 8 个处理的 DDT 降解产物的总量占 DDT 消减量的百分比分别为: 59.6%、59.0%、53.4%、52.6%、46.9%、43.5%、39.0%、38.5%, 总体呈现出降解产物越少, 其占 DDT 消减量的百分比也越小的趋势。这是因为 DDT 及其降解产物被土壤颗粒吸附固定, 在土壤中形成了结合态残留而不能被提取出来, 检测出的含量仅为可提取部分。土壤中有机污染物结合残留态的形成机制主要是物理捕获以及土壤有机质的活性基团结合成键。由于土壤颗粒的活性位点有限, 降解产物越少, 其被土壤吸附固定的部分所占比例越大, 可提取部分所占比例越小。

表 2 不同采样时间各处理泥浆中 DDD、DDE 和 DDMU 的生成量

Table 2 Formations of DDD, DDE and DDMU in different treated slurries at each sampling time /(μmol·kg⁻¹)

处理 Treatments	时间 Time/d					
	7	14	21	28	35	42
DDD						
CK	0.89±0.11d	0.99±0.07e	1.75±0.19e	3.27±0.24f	4.87±0.14f	5.80±0.43f
Fe ₃ O ₄	1.04±0.06d	1.18±0.11e	2.77±0.29d	4.21±0.31e	5.68±0.41e	6.69±0.47e
Na ₂ S ₂ O ₄	2.03±0.17c	3.27±0.30bc	5.26±0.60c	6.82±0.58c	8.26±0.72c	9.07±0.43c
Fe ₃ O ₄ +Na ₂ S ₂ O ₄	2.95±0.17a	4.33±0.37a	7.19±0.59a	8.74±0.76a	10.26±0.55a	11.35±0.52a
S-CK	0.62±0.04e	1.00±0.12e	2.06±0.18e	2.36±0.11g	3.07±0.14g	3.19±0.23g
S-Fe ₃ O ₄	0.56±0.02e	1.47±0.07d	2.39±0.22d	2.36±0.21g	3.14±0.11g	3.33±0.12g
S-Na ₂ S ₂ O ₄	1.79±0.18c	3.02±0.18c	5.01±0.36c	6.07±0.42d	7.18±0.59d	8.15±0.37d
S-Fe ₃ O ₄ +Na ₂ S ₂ O ₄	2.31±0.15b	3.68±0.27b	5.99±0.38b	7.66±0.61b	9.40±0.71b	10.28±0.65b
DDE						
CK	-	0.05±0.01d	0.12±0.02d	0.18±0.01d	0.27±0.04d	0.41±0.03c
Fe ₃ O ₄	-	0.11±0.01c	0.18±0.02c	0.32±0.02c	0.38±0.04c	0.43±0.05c

Na ₂ S ₂ O ₄	0.14±0.04ab	0.22±0.03ab	0.36±0.03b	0.39±0.06b	0.52±0.07b	0.58±0.08b
Fe ₃ O ₄ +Na ₂ S ₂ O ₄	0.18±0.03a	0.27±0.04a	0.43±0.05a	0.51±0.06a	0.68±0.05a	0.72±0.07a
S-CK	-	-	-	-	-	-
S-Fe ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-
S-Na ₂ S ₂ O ₄	0.11±0.02b	0.18±0.02b	0.31±0.05b	0.37±0.03b	0.47±0.06b	0.54±0.07b
S-Fe ₃ O ₄ +Na ₂ S ₂ O ₄	0.13±0.03b	0.26±0.04a	0.41±0.04a	0.49±0.05a	0.63±0.06a	0.68±0.05a
DDMU						
CK	-	0.02±0.01d	0.19±0.02b	0.23±0.03c	0.21±0.04d	0.23±0.03d
Fe ₃ O ₄	-	0.13±0.01c	0.17±0.02b	0.27±0.04bc	0.33±0.03c	0.29±0.05cd
Na ₂ S ₂ O ₄	0.16±0.03a	0.28±0.03a	0.27±0.04a	0.30±0.04b	0.29±0.03c	0.32±0.03c
Fe ₃ O ₄ +Na ₂ S ₂ O ₄	0.15±0.01a	0.27±0.02a	0.26±0.03a	0.52±0.06a	1.17±0.15a	0.87±0.12a
S-CK	-	-	-	-	-	-
S-Fe ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-
S-Na ₂ S ₂ O ₄	0.07±0.00b	0.19±0.02b	0.25±0.02a	0.30±0.04b	0.29±0.04c	0.34±0.02c
S-Fe ₃ O ₄ +Na ₂ S ₂ O ₄	0.13±0.02a	0.26±0.02a	0.22±0.01ab	0.31±0.04b	0.40±0.03b	0.43±0.06b

注: DDD为2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1-二氯乙烷, DDE为2, 2-双(4-氯苯基)-1, 1-二氯乙烯, DDMU为2, 2-双(4-氯苯基)-1-氯乙烷 (DDMU)。“-”表示未检出, 同一列不同处理数据后的不同小写字母表示该降解产物差异显著 ($P<0.05$)。Note: DDD is 1, 1-dichloro-2, 2-bis(4-chlorophenyl)-ethane, DDE is 1,1-dichloro-2, 2-bis(4-chlorophenyl)ethylene, DDMU is 1-chloro-2, 2-bis(p-chlorophenyl)ethylene (DDMU). “-” is not detected. Different lowercase letters within a column indicate significant difference at $P<0.05$ for each metabolite.

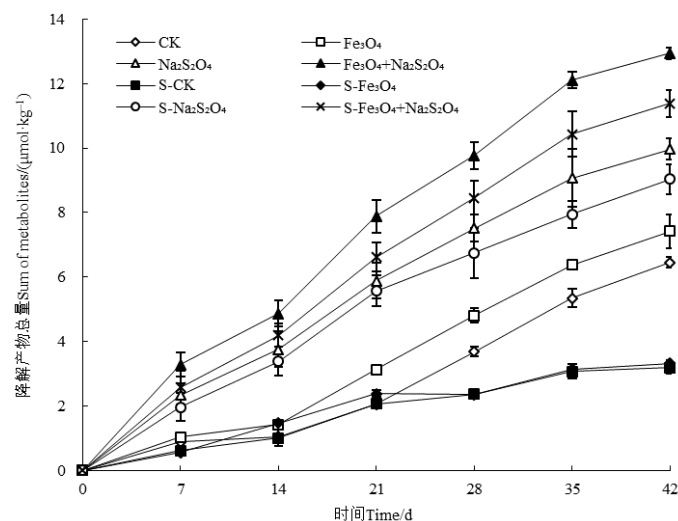


图 5 不同处理泥浆中 DDT 降解产物总量随培养时间的变化
Fig.5 The dynamics of the sum of DDT metabolites in different slurry treatments with incubation

3 讨论

3.1 纳米 Fe₃O₄ 促进 DDT 还原脱氯机制

本研究表明, 在非灭菌体系中, 加入纳米 Fe₃O₄ 能够使反应体系的 Eh 降低 (图 2b)、吸附态和溶解态 Fe(II)含量增加 (图 3), DDT 厌氧降解速率加快 (表 1)。主要原因有以下几个方面。

首先, 纳米 Fe₃O₄ 能够刺激异化铁还原菌生长, 使 Fe(II)还原作用大大增强, 导致其还原

产物 Fe(II) 的累积量增多, 进而使反应体系的 Eh 下降。异化铁还原产物 Fe^{2+} 与土壤中的各种有机/无机配体发生络合作用, 生成的络合物主要以吸附态 Fe(II) 存在于土壤矿物表面。不同配体与 Fe^{2+} 络合后的单电子还原电势不同, 绝大多数 Fe(II) 络合物的单电子还原电势远低于游离态 Fe^{2+} , 这种强还原特性使其能够触发化学还原脱氯反应^[22]。例如, Li 等^[23]在针对 DDT 的降解试验中发现, 当反应体系中存在铁氧化物时, 加入低分子量有机酸会迅速与体系内的 Fe(II) 结合, 形成稳定的有机酸-铁络合物; 通过测定不同络合物的还原电势变化与 DDT 脱氯降解速率, 证实二者存在明确的相关性, 即还原电势越低的络合物, 对 DDT 的脱氯降解动力学促进作用越显著。

其次, 纳米 Fe_3O_4 的晶体结构允许电子通过跳跃机制或能带传导进行快速迁移, 具有显著的导电性, 电子从微生物细胞色素流出后, 进入纳米 Fe_3O_4 的晶格, 并沿着能量更低的路径在 Fe(II) 和 Fe(III) 位点之间跳跃, 快速传递至远离微生物细胞的另一个位置^[6]。该过程极大扩展了电子传递的有效范围, 能够连接空间上分离的微生物, 促进微生物种间直接电子传递, 因此在还原脱氯反应中尤为关键。研究表明, 当微生物接触到 Fe_3O_4 时, 会在细胞膜外分泌一层胞外聚合物 (EPS), 以保护微生物细胞^[24]。EPS 中的多糖、蛋白质和腐殖质等均具有氧化还原活性。研究发现, *Shewanella oneidensis* 和 *Pseudomonas putida* 的 EPS 组分中均含有电化学活性物质细胞色素 c^[25]。EPS 中还含有丰富的酚羟基、醛基、羧基等, 通过络合作用与氧化还原蛋白 (黄素、细胞色素 c 等) 结合在一起, 这些被固定的氧化还原蛋白如同一个个微型“传电节点”, 电子可在节点间高效跳跃传递^[6]。因此, EPS 既能帮助微生物之间传递电子, 也能让微生物快速连接至胞外电子受体, 高效完成还原脱氯的电子传递过程。

此外, 纳米 Fe_3O_4 会显著改变厌氧微生物的群落结构。其核心作用是富集和激活具有脱氯功能的微生物, 如 *Dehalobacter*、*Dehalococcoides* 等^[26]。铁氧化物还可为这些厌氧微生物提供适宜的附着界面, 并通过自身的还原转化过程营造并维持稳定的还原环境, 这是高效脱氯反应发生的前提^[26]。此外, 许多铁还原菌既可进行 Fe(III) 还原, 也可进行脱氯呼吸, 添加纳米 Fe_3O_4 可能刺激异化铁还原菌的直接脱氯作用^[7]。

事实上, DDT 的还原脱氯过程并非由 Fe(II) 化学还原或微生物降解单独主导, 而是典型的生物-化学耦合降解机制。Fe(II) 是驱动 DDT 直接还原脱氯的关键化学还原剂, 决定了脱氯反应的速率与深度; 而微生物通过异化铁还原作用, 维持 Fe(III)/Fe(II) 的持续循环, 为还原脱氯提供稳定的电子供给。纳米 Fe_3O_4 可通过强化胞外电子传递、提高 Fe(II) 的生成量与稳定性、定向富集功能微生物菌群, 实现 DDT 厌氧降解过程中微生物作用与化学还原高效协同。

3.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 促进 DDT 还原脱氯机制

由图 2~图 5 可以看出, 添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可迅速提升反应体系的 pH, 同时大幅降低 Eh, 并且培养前 7 d 体系中溶解态与吸附态 Fe(II) 含量均呈显著上升趋势, 进而推动了培养前期土壤中 DDT 残留量的快速消减。已有研究证实, 在淹水条件下添加 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理 2 d, 土壤中 DDT 的降解率可达 70% 以上^[8]。其内在化学驱动机制可归纳为 4 个方面: (1) $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 可直接将电子转移给 DDT, 促使其发生化学还原脱氯; (2) $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 分解生成具有强还原性的 $\text{SO}_2^{\cdot-}$, $\text{SO}_2^{\cdot-}$ 将电子转移给 DDT, 促进其化学还原脱氯; (3) $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 及 $\text{SO}_2^{\cdot-}$ 可优先将电子传递给体系中的 Fe(II), 将其还原为具有还原活性的 Fe(II), Fe(II) 会持续向 DDT 提供电子, 通过铁的氧化还原循环间接促进 DDT 化学还原脱氯^[27]; (4) 在淹水土壤中, SO_4^{2-} 可被还原为 S^{2-} , S^{2-} 进一步与 Fe^{2+} 反应生成 FeS, 并沉淀于土壤表面。由于 FeS 表面富含亲核活性的硫官能团^[28], 可通过亲核取代反应或电子转移实现 DDT 脱氯降解; 同时 FeS 对 DDT 具有较强的吸附作用, 从而显著提高 DDT 降解速率^[8]。

外源添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还可通过调控体系的微环境, 进一步促进 DDT 微生物降解。由图 2b 可见, 添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的 4 个处理体系的 Eh 快速降至 -500 mV 以下, 形成了严格的强还原厌氧环境; 而参与 DDT 厌氧降解的功能微生物, 如一些产甲烷菌、硫酸盐还原菌及脱氯功能微生物,

均属于严格厌氧微生物, 强还原环境可有效刺激这类功能微生物的代谢活性, 强化 DDT 的微生物降解^[18]。同时, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 及 $\text{SO}_2\cdot^-$ 的强还原性还可为微生物代谢提供充足的电子, 显著加速微生物之间的电子传递过程, 即触发电子互营机制^[29]。该电子传递途径与传统依赖氢或甲酸作为电子载体的种间传递模式不同, 其依托微生物自身的导电鞭毛、细胞膜表面细胞色素等结构, 实现不同功能微生物之间的直接电子交换, 无需氢、甲酸等中间载体参与, 这不仅减少了电子传递过程中的能量损耗, 还大幅提升了电子传递效率, 进而显著促进厌氧功能微生物对 DDT 的还原脱氯降解^[30]。

此外, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可通过化学-微生物协同机制促进 DDT 还原脱氯降解。异化铁还原菌利用环境中的 Fe(III) 产生 Fe(II) , Fe(II) 介导 DDT 化学脱氯后生成的 Fe(III) 又被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原再生。最新转录组学研究证实, 该铁循环过程可上调胞外电子传递相关基因和导电生物膜形成相关基因的表达^[31]。这些基因编码的蛋白搭建起跨膜电子通道, 促进导电生物膜中不同功能微生物实现直接种间电子传递^[31]。同时, 铁还原驱动的胞外电子传递进一步促进胞内碳代谢, 为脱氯过程提供充足能量^[31]。由此可见, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可通过化学-微生物协同机制, 构建以 Fe(III) - Fe(II) 循环为核心的电子传递网络, 从基因表达到代谢功能系统性激活脱氯反应体系, 从而显著促进 DDT 还原脱氯降解。

3.3 纳米 Fe_3O_4 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 交互作用促进 DDT 还原脱氯机制

从第 21 天至培养结束, $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 $\text{S-Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理的 Eh 显著低于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 $\text{S-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理 (图 2b), 说明纳米 Fe_3O_4 的加入可维持反应体系的强还原性。主要原因可能是 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 可通过式 (3) 途径生成还原性更弱的产物, 而纳米 Fe_3O_4 的加入可强化式 (2) 的反应, 与式 (3) 途径形成竞争, 进而抑制反应体系 Eh 的升高^[14]。整个培养期间, 吸附态 Fe(II) 的含量始终呈现 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ 的规律 (图 3a), 除了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 可将 Fe(III) 还原为 Fe(II) 之外, 另一方面的原因是异化铁还原菌属于厌氧微生物, 而 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 营造的强还原性环境可提高异化铁还原菌等功能微生物的活性, 进而促进 Fe(III) 的微生物还原, 生成吸附态 Fe(II) ^[22]。



由图 4 可知, $\text{S-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理的 DDT 残留量在前 7 d 下降最快, 之后的消减速率骤降, 但 $\text{S-Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理的 DDT 消减速率显著高于 $\text{S-Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 。这是由于纳米 Fe_3O_4 的加入抑制了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 自身的分解, 促进了 Fe(III) 的非生物还原生成 Fe(II) , Fe(II) 可将电子转移给 DDT 促进其非生物还原脱氯。 $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理较 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理的 DDT 降解效果显著增强, 是因为纳米 Fe_3O_4 可提高微生物胞外电子传递效率及有机氯降解功能微生物活性^[6-7], 进而促进 DDT 还原脱氯降解。

对土壤中可提取态 DDT 残留量与溶解态及吸附态 Fe(II) 含量、反应体系的 Eh 及 pH 之间进行皮尔逊 (Pearson) 相关性分析 (表 3)。结果显示, 可提取态 DDT 残留量与吸附态 Fe(II) 含量之间呈极显著负相关关系 ($P < 0.01$), 表明吸附态 Fe(II) 是驱动 DDT 还原脱氯的关键因子。采用三因素方差分析来研究整个培养周期内微生物、纳米 Fe_3O_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 对于 DDT 厌氧降解的交互作用。结果表明 (表 4), 微生物、纳米 Fe_3O_4 以及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 之间不存在显著交互作用 ($P > 0.05$)。微生物、纳米 Fe_3O_4 以及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 均能显著促进 DDT 厌氧降解 ($P < 0.05$), 且由效应量 (η^2) 可以看出, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的促进作用最大, 其次是微生物, 纳米 Fe_3O_4 的促进作用最小。该结果表明, 电子供给是 DDT 还原脱氯的首要限制因素。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 作为外源强还原剂, 直接向体系注入大量电子, 迅速激活脱氯反应, 因此贡献最大。微生物作为持续性的电子供体 (通过代谢有机物产生电子) 和 Fe(II) 的再生者, 贡献次之。纳米 Fe_3O_4 本身不提供电子, 主要起电子传导和 Fe(II) 载体的增效作用, 因此单因素贡献最小, 但其存在能显著增强 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和微生物的作用效果。纳米 Fe_3O_4 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 耦合能够优化电子从 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和微生物向 DDT 传递的效率, 使有限的电子资源发挥更大的脱氯效能, 因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 处理体系的 DDT 能够维持更高的脱氯速率。

表 3 可提取 DDT 残留量与溶解态及吸附态 Fe(II)含量、Eh 及 pH 的皮尔逊 (Pearson) 相关性

Table 3 Pearson correlation analysis between DDT residues and dissolved Fe(II), absorbed Fe(II), Eh, pH

	DDT	溶解态 Fe(II) Dissolved Fe(II)	吸附态 Fe(II) Adsorbed Fe(II)	Eh	pH
DDT	1	-0.83***	-0.87***	0.08	-0.31*
溶解态 Fe(II) Dissolved Fe(II)		1	0.90***	-0.38**	0.47***
吸附态 Fe(II) Adsorbed Fe(II)			1	-0.22	0.45***
Eh				1	-0.76***
pH					1

注：“*”表示在 0.05 水平相关性显著，“**”表示在 0.01 水平相关性显著，“***”表示在 0.001 水平相关性显著。Note: “*” indicates significant correlation at the 0.05 level, “**” indicates significant correlation at the 0.01 level, “***” indicates significant correlation at the 0.001 level.

表 4 主体间效应检验

Table 4 Testing of intersubjective effects

	7 d		14 d		21 d		28 d		35 d		42 d	
	P	η^2	P	η^2	P	η^2	P	η^2	P	η^2	P	η^2
微生物 Microorganisms	0.001	0.427	0.013	0.377	0.001	0.473	0	0.562	0	0.585	0	0.646
纳米 Fe ₃ O ₄ Nano-Fe ₃ O ₄	0.15	0.122	0.024	0.284	0.027	0.241	0.005	0.352	0.008	0.356	0.015	0.318
Na ₂ S ₂ O ₄	0	0.862	0	0.791	0	0.798	0	0.836	0	0.832	0	0.913
微生物×纳米 Fe ₃ O ₄ ①	0.415	0.043	0.713	0.009	0.176	0.123	0.431	0.041	0.231	0.091	0.243	0.077
微生物×Na ₂ S ₂ O ₄ ②	0.256	0.074	0.543	0.017	0.354	0.051	0.574	0.019	0.312	0.067	0.012	0.352
纳米 Fe ₃ O ₄ ×Na ₂ S ₂ O ₄ ③	0.269	0.075	0.134	0.131	0.028	0.274	0.059	0.221	0.125	0.135	0.175	0.107
微生物×纳米 Fe ₃ O ₄ ×Na ₂ S ₂ O ₄ ④	0.714	0.009	0.632	0.012	0.816	0.005	0.734	0.008	0.961	0	0.582	0.013

注：P，显著性； η^2 ，效应量。Note: P is significance value; η^2 is effect size. ①Microorganisms×nano-Fe₃O₄, ②

Microorganisms×Na₂S₂O₄, ③Nano-Fe₃O₄×Na₂S₂O₄, ④Microorganisms×nano-Fe₃O₄×Na₂S₂O₄.

4 结 论

本研究结果表明，不同处理体系下 DDT 厌氧降解速率呈现显著差异，其顺序表现为：Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ > S-Fe₃O₄+Na₂S₂O₄ > Na₂S₂O₄ > S-Na₂S₂O₄ > Fe₃O₄ > CK > S-Fe₃O₄ ≈ S-CK。DDT 在厌氧条件下的主要降解产物为 DDD，另有少量 DDE 与 DDMU 生成。受土壤结合残留效应影响，各处理可提取态降解产物总量仅占 DDT 总消减量的 38.5%~59.6%，且降解产物积累量越低，其所占 DDT 总消减量的比例越小。进一步分析证实，Na₂S₂O₄、土著微生物及纳米 Fe₃O₄ 均能显著提升 DDT 厌氧降解效率，其中，Na₂S₂O₄ 的促进效果最为突出，微生物次之，纳米 Fe₃O₄ 作用相对较小，三者促进 DDT 降解过程中未表现出显著的交互作用。本研究证实，纳米 Fe₃O₄ 与 Na₂S₂O₄ 联用并耦合淹水厌氧条件，可高效驱动 DDT 还原脱氯降解，具有重要的理论价值与应用前景，为有机氯农药污染土壤的高效、低成本修复提供新的技术思路与科学依据。

参考文献 (References)

[1] Liu C Y, Wang Z, Xu X H, et al. Effect of AQDS accelerating anaerobic dechlorination of DDT in hydric acrisols[J]. Acta Pedologica

- Sinica, 2016, 53(2): 427-437. [刘翠英, 王壮, 徐向华, 等. AQDS加速红壤性水稻土中DDT厌氧脱氯效应研究[J]. 土壤学报, 2016, 53(2): 427-437.]
- [2] Cui N, Pan X, Liu J. Distribution, sources and health risk assessment of DDT and its metabolites in agricultural soils in Zhejiang Province, China[J]. Environmental Technology, 2024, 45(8): 1522-1530.
- [3] Pei S F, Liu H Y, Ye S Y. Residues and distribution character of organochlorine pesticides in soil of main southern cities of China[J]. Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition), 2014, 45(5): 768-774. [裴绍峰, 刘海月, 叶思源. 我国南方主要城市土壤有机氯农药残留及分布特征[J]. 山东农业大学学报 (自然科学版), 2014, 45(5): 768-774.]
- [4] Liu C Y, Yu L X, Yang C, et al. Study on the anaerobic dechlorination of hexachlorobenzene in hydric acrisols promoted by nano-Fe₃O₄/biochar[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(5): 1310-1322. [刘翠英, 郁李鑫, 杨超, 等. 纳米Fe₃O₄/生物炭促进红壤性水稻土中六氯苯厌氧脱氯作用研究[J]. 土壤学报, 2024, 61(5): 1310-1322.]
- [5] 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[J]. Ecology and Environment, 2006, 15(6): 1343-1351. [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[J]. 生态环境, 2006, 15(6): 1343-1351.]
- [6] Liu C Y, Wang Z Y, Luo X S, et al. Advances in the anaerobic degradation of organochlorine compounds in soil enhanced by iron oxides[J/OL]. Journal of Agro-Environment Science, <https://link.cnki.net/urlid/12.1347.S.20251224.0958.002>. [刘翠英, 王志宇, 罗小三, 等. 铁氧化物强化土壤中有有机氯厌氧降解研究进展 [J/OL]. 农业环境科学学报. <https://link.cnki.net/urlid/12.1347.S.20251224.0958.002>.]
- [7] Li J, Wang H H, Ma M P, et al. Mechanisms of interspecific electron transfer promoted by magnetite[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2022, 28(5): 1331-1340. [李建, 王鸿辉, 马美萍, 等. 磁铁矿促进微生物种间电子传递的机制[J]. 应用与环境生物学报, 2022, 28(5): 1331-1340.]
- [8] Hua J, Hu Z Y, Bao P, et al. Dechlorination process and mechanism of p, p'-DDT in waterlogged soils by dithionite[J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2012, 29(2): 206-211. [华晶, 胡正义, 鲍鹏, 等. 连二亚硫酸钠对淹水土壤中 p, p'-DDT脱氯过程的影响及机理研究[J]. 中国科学院研究生院学报, 2012, 29(2): 206-211.]
- [9] Fan J L, Liu C Y, Zheng J J, et al. Dithionite promoted microbial dechlorination of hexachlorobenzene while goethite further accelerated abiotic degradation by sulfidation in paddy soil[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023, 259: 115047.
- [10] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [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.]
- [11] Hu X L, Yang L Z, He S Y, et al. Preparation of Fe₃O₄ / BC composite and its application for phosphate adsorptive removal[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(1): 143-153. [胡小莲, 杨林章, 何世颖, 等. Fe₃O₄/BC复合材料的制备及其吸附除磷性能[J]. 环境科学研究, 2018, 31(1): 143-153.]
- [12] Li X M, Zhou S G, Li F B, et al. Fe(III) oxide reduction and carbon tetrachloride dechlorination by a newly isolated *Klebsiella pneumoniae* strain L17[J]. Journal of Applied Microbiology, 2009, 106(1): 130-139.
- [13] Liu C Y, Cade-Menun B J, Xu X H, et al. Electron donor substances and iron oxides stimulate anaerobic dechlorination of DDT in a slurry system with hydric acrisols[J]. Journal of Environmental Quality, 2016, 45(1): 331-340.
- [14] Sun L, Chen W Y, Zhao S, et al. Sodium hydrosulfite: Synthesis, uses and wastewater treatment[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(10): 2242-2247, 2253. [孙凌, 陈文雅, 赵姝, 等. 连二亚硫酸钠合成、应用及其污水处理进展[J]. 应用化工, 2018, 47(10): 2242-2247, 2253.]
- [15] Zhou Q X, Song Y F, et al. Remediation of contaminated soils: Principles and methods [M]. Beijing: Science Press, 2004. [周启星, 宋玉芳, 等. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.]
- [16] Song W. Development and degradation efficiency of advanced oxidation processes based on dithionite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021. [宋伟. 基于连二亚硫酸盐的高级氧化体系构建及效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.]
- [17] Yuan J, Jue S T, Ma B, et al. Microbial and abiotic factors of flooded soil that affect redox biodegradation of lindane[J]. Science of the Total Environment, 2021, 780: 146606.
- [18] Zhu M, Lv X F, Franks A E, et al. Maize straw biochar addition inhibited pentachlorophenol dechlorination by strengthening the predominant soil reduction processes in flooded soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 122002.

- [19] Zhu J F, Wang Y Q, Wang H W. A review on enhancement of direct interspecies electron transfer induced by iron oxides and its mechanism[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(6): 1856-1868. [朱剑锋, 王艳琼, 王红武. 铁氧化物促进微生物直接种间电子传递的机理及其研究现状[J]. 环境化学, 2022, 41(6): 1856-1868.]
- [20] Chen C, Chen J Y, Wang X F. Review of oxidation process and degradation organic pollutants for mackinawite[J]. Modern Mining, 2021, 37(4): 162-167. [陈晨, 陈金毅, 王小凤. 马基诺矿的氧化过程及在有机污染物治理中研究进展[J]. 现代矿业, 2021, 37(4): 162-167.]
- [21] Mount D R, Burkhard L P, Hockett J R, et al. Waterborne toxicity of several dichlorodiphenyltrichloroethane congeners to *Hyaella azteca* and its implications for contaminated sediment assessment[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2025, 44(3): 728-736.
- [22] Yao Y, Yu G H, Teng H. Soil iron oxide-ferrous interaction and its environmental effects: A review[J]. Soils, 2023, 55(4): 718-728. [姚远, 余光辉, 滕辉. 土壤铁氧化物-亚铁的相互作用及其环境影响研究进展[J]. 土壤, 2023, 55(4): 718-728.]
- [23] Li F B, Wang X G, Li Y T, et al. Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide-water interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 321(2): 332-341.
- [24] Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(6): 882-894.
- [25] Xiao Y, Zhang E H, Zhang J D, et al. Extracellular polymeric substances are transient media for microbial extracellular electron transfer[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700623.
- [26] Lovley D R, Holmes D E. Electromicrobiology: The ecophysiology of phylogenetically diverse electroactive microorganisms[J]. Nature Reviews Microbiology, 2022, 20(1): 5-19.
- [27] Liu X, Vellanki B P, Batchelor B, et al. Degradation of 1, 2-dichloroethane with advanced reduction processes (ARPs): Effects of process variables and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 237: 300-307.
- [28] Jin A W, Shen L Z, Zhao C, et al. Mechanism of reductive degradation of thiamethoxam by ferrous sulfide under anaerobic environment[J]. Soils, 2025, 57(3): 621-629. [靳翱玮, 沈连舟, 赵创, 等. 厌氧环境中硫化亚铁还原降解噻虫嗪的机制研究[J]. 土壤, 2025, 57(3): 621-629.]
- [29] Huang L Y, Liu X, Zhang Z S, et al. Light-driven carbon dioxide reduction to methane by *Methanosarcina barkeri* in an electric syntrophic coculture[J]. The ISME Journal, 2022, 16(2): 370-377.
- [30] Zhang S, Chang J L, Lin C, et al. Enhancement of methanogenesis via direct interspecies electron transfer between Geobacteraceae and Methanosaetaceae conducted by granular activated carbon[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 132-137.
- [31] Yu Y, Li A, Fan S Q, et al. Biogenic amorphous FeOOH activated additional intracellular electron flow pathways for accelerating reductive dechlorination of tetrachloroethylene[J]. Water Research, 2024, 267: 122489.

(责任编辑: 陈荣府)