

单爱琴,肖洁,杨秀婧. 四氯化碳与四氯乙烯复合污染对土壤呼吸率的影响[J]. 江苏农业科学,2016,44(2):364-367.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.02.106

四氯化碳与四氯乙烯复合污染对土壤呼吸率的影响

单爱琴^{1,2},肖洁^{1,2},杨秀婧²

(1.江苏省资源环境信息工程重点实验室,江苏徐州 221008;2.中国矿业大学环境与测绘学院,江苏徐州 221008)

摘要:通过室内模拟试验对土壤进行四氯化碳与四氯乙烯复合染毒,采用直接吸收法(密闭静置培养测二氧化碳法)研究四氯化碳与四氯乙烯复合污染对土壤呼吸率的影响。结果表明,四氯化碳对土壤呼吸作用的影响随时间呈先抑制、后恢复的过程,且四氯化碳体积分数越高,抑制作用越强;四氯化碳与四氯乙烯复合污染增强了对土壤呼吸作用的抑制,四氯乙烯高体积分数组(0.40~1.60 mg/kg)与四氯化碳各质量分数复合处理的抑制作用均强于对照;四氯化碳与四氯乙烯的交互作用对土壤呼吸的影响主要表现为协同作用。

关键词:四氯化碳;四氯乙烯;复合污染;土壤呼吸率

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)02-0364-04

氯代脂肪烃被广泛应用于工农业生产中,如四氯乙烯可作为织物的干洗剂、金属的脱脂洗涤剂、干燥剂、驱虫剂、有机合成中间体等^[1-3],四氯化碳常作为重要的化工原料和有机溶剂。但由于其性质稳定、不易降解,进入环境中的氯代脂肪烃会改变该环境的生态功能及组成,如进入土壤环境后将改变微生物群落结构及土壤酶活性,使土壤呼吸作用降低。氯代脂肪烃是威胁生态系统最普遍的一类持久性有机污染物^[4-5]。

氯代脂肪烃复合污染土壤及地下水的事件在国内外均有发生,如我国北方某城市浅层地下水氯代烃污染已被证实^[1,6-9],其中三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯是污染区的主要污染物,且四氯化碳(CT)与四氯乙烯(PCE)常共存于污染场地。1999年至今10余年的连续监测发现,某农

药厂排放的四氯化碳对其所在岩溶水源地补给区的土壤造成污染,并从中检测出四氯化碳的各种同系物^[7]。

目前,国内外学者已对土壤、地下水环境中的氯代脂肪烃污染进行了大量研究^[9-12]。毒理学研究多集中于其动物医学毒性特征^[13-14],大多仅考虑单一污染物水平的环境行为,对土壤中复合污染的研究极少,而实际情况中复合污染更为常见。

在土壤环境中,土壤呼吸作用强度是土壤肥力、微生物代谢旺盛程度、氮循环的重要指标之一^[15],不仅关系到土壤中有机物的分解,且土壤呼吸所释放的二氧化碳是植物同化二氧化碳的重要来源,与植物生长密切相关^[16-17]。通过模拟试验研究CT与PCE复合污染对土壤呼吸率的影响,探讨复合污染对土壤微生态毒理效应、保障生态安全、提高土壤质量具有重要指示性意义。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

取江苏省校内一处未经污染的土壤,将其风干后研磨,过2 mm筛备用。土壤的基本性质见表1。

收稿日期:2015-01-11

基金项目:住房和城乡建设部项目(编号:2013-K7-11);江苏省自然科学基金(编号:BK2008134)。

作者简介:单爱琴(1966—),女,山东诸城人,副教授,博士生导师,主要从事环境生物毒理及生态修复研究。E-mail: klsaq2003@163.com。

[12] 毕江涛,贺达汉,沙月霞,等. 荒漠草原不同植被类型土壤微生物群落功能多样性[J]. 干旱地区农业研究,2009,27(5):149-155.

[13] Kaiser O, Puhler A, Selbitschka W. Phylogenetic analysis of microbial diversity in the rhizosphere of oilseed rape (*Brassica napus* cv. Westar) employing cultivation-dependent and cultivation-independent approaches[J]. Microbial Ecology, 2001, 42(2): 136-149.

[14] Smalla K, Wieland G, Buchner A, et al. Bulk and rhizosphere soil bacterial communities studied by denaturing gradient gel electrophoresis: Plant-dependent enrichment and seasonal shifts revealed[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(10): 4742-4751.

[15] 张海涵,唐明,陈辉,等. 黄土高原5种造林树种菌根根际

土壤微生物群落多样性研究[J]. 北京林业大学学报,2008,30(3):85-90.

[16] 林青,曾军,马晶,等. 新疆地震断裂带次生植物根际土壤微生物碳源利用[J]. 应用生态学报,2011,22(9):2297-2302.

[17] 向泽宇,张莉,张全发,等. 青海不同林分类型土壤养分与微生物功能多样性[J]. 林业科学,2014,50(4):22-31.

[18] 曹成有,姚金冬,韩晓姝,等. 科尔沁沙地小叶锦鸡儿固沙群落土壤微生物功能多样性[J]. 应用生态学报,2011,22(9):2309-2315.

[19] 王阳,王奇赞. 种植年限对大棚蔬菜地土壤微生物群落结构多样性的影响[J]. 浙江农业学报,2013,25(3):567-576.

[20] 熊毅,郭彦萃,张志. 原始红松林与人工林土壤微生物多样性分析[J]. 浙江农业学报,2014,26(1):159-164.

表1 供试土壤的基本性质

土壤类型	pH值	含水率 (%)	全氮含量 (g/kg)	全磷含量 (g/kg)	速效钾含量 (mg/kg)	全钾含量 (g/kg)	有效钾含量 (mg/kg)	速效氮含量 (mg/kg)	速效磷含量 (mg/kg)
棕土	6.52	30	1.85	2.32	151.90	9.93	128.23	108.72	13.45

1.2 土壤中四氯化碳及四氯乙烯的质量分数设置

四氯化碳的质量分数设置见表2, CT-PCE复合处理的质量分数设置见表3。

表2 CT单一污染质量分数设置

编号	CT(mg/kg)
0#	0.000
1#	0.032
2#	0.320
3#	1.600
4#	3.200
5#	6.400
6#	9.600

表3 CT-PCE复合污染质量分数设置 mg/kg

PCE	CT				
	0.032(C1)	0.32(C2)	3.20(C3)	6.40(C4)	9.60(C5)
0(CK)	C1+CK	C2+CK	C3+CK	C4+CK	C5+CK
0.10(P1)	C1+P1	C2+P1	C3+P1	C4+P1	C5+P1
0.20(P2)	C1+P2	C2+P2	C3+P2	C4+P2	C5+P2
0.40(P3)	C1+P3	C2+P3	C3+P3	C4+P3	C5+P3
0.80(P4)	C1+P4	C2+P4	C3+P4	C4+P4	C5+P4
1.60(P5)	C1+P5	C2+P5	C3+P5	C4+P5	C5+P5

1.3 土壤呼吸率的测定

采用直接吸收法(密闭静置法)^[18]滴定测定CO₂释放量。取50g土壤置于100mL干燥烧杯中,加入1g葡萄糖及少量水,将烧杯放入(25±1)℃生化培养箱中培养7d,取出烧杯后加入不同质量分数的氯代脂肪烃(表2、表3),并将土壤含水量调节为最大持水量的3/5。取35mL 0.1mol/L的NaOH溶液置于100mL空烧杯中,将2个烧杯放入标本瓶并密闭瓶口,置于培养箱中培养。分别于1、2、4、6、9、13d取出含NaOH溶液的烧杯,对剩余NaOH进行滴定(0.2mol/L HCl

标准溶液),同时另取一烧杯加入35mL 0.1mol/L的NaOH溶液,置于培养箱中继续培养,按上述步骤如期进行测定。土壤呼吸率以每克土壤释放的CO₂量(mg/g)表示,每个处理至少重复2次。

1.4 数据处理

所有数据均设置不添加污染物的空白处理为对照,计算方法为平均变化百分数=(处理土样-对照土样)/对照土样×100%。采用Excel 2003软件、SPSS 13.0软件进行数据处理、方差分析等统计分析。

2 结果与分析

2.1 CT单一污染对土壤呼吸率的影响

由表4可知,CT对土壤呼吸率的影响随时间呈先抑制、后恢复的过程,且CT质量分数越大,抑制作用越强。抑制作用除3#于2d、5#于4d达最大值外,其余样本均于1d达到最大值,经检验,1#、2#样本与空白对照无显著差异,但2#样本的抑制率为30.98%;3#至6#样本的抑制率分别为59.07%、67.19%、67.01%、71.91%。各处理样本的呼吸率于2d开始呈上升趋势,至13d 1#~4#样本分别比空白对照高27.58%、26.20%、5.75%、1.39%,表明低质量分数CT(0.032~3.200mg/kg)处理的呼吸率已恢复,而较高质量分数的5#、6#样本(6.40~9.60mg/kg)在试验期间内恢复缓慢。这是因为四氯化碳对土壤中微生物的活性产生抑制,继而使土壤呼吸率降低。随着时间的延长、四氯化碳在土壤中挥发等原因,土壤中微生物适应了四氯化碳污染环境,或有新的优势菌群增长,使土壤的呼吸作用逐步恢复。质量分数较大时,土壤中微生物受抑制程度高,难以在短期内恢复至正常水平;而质量分数较小时,污染土壤中的微生物活性恢复较快。由表5可知,土壤呼吸率与CT质量分数之间存在显著的剂量-效应关系。

表4 不同质量分数CT条件下的土壤呼吸率

CT	土壤呼吸率(mg/g)						P值
	1d	2d	4d	6d	9d	13d	
0#	32.25	37.40	34.21	36.74	30.52	28.86	
1#	30.26	32.20	36.26	36.68	36.64	36.82	0.342
	(-6.17%)	(-13.90%)	(5.99%)	(0.16%)	(20.05%)	(30.29%)	
2#	22.26	28.32	26.98	34.60	35.68	36.42	0.354
	(-30.98%)	(-24.28%)	(-21.13%)	(5.82%)	(16.91%)	(28.87%)	
3#	13.20	14.30	19.14	20.68	29.96	30.52	0.003
	(-59.07%)	(-61.76%)	(-44.05%)	(-43.71%)	(-1.83%)	(7.99%)	
4#	10.58	15.52	17.28	25.74	28.62	29.26	0.003
	(-67.19%)	(-58.50%)	(-49.49%)	(-29.97%)	(-6.23%)	(3.54%)	
5#	10.64	14.52	10.92	20.56	22.00	27.50	0.000
	(-67.01%)	(-61.18%)	(-68.08%)	(-44.04%)	(-27.91%)	(-2.69%)	
6#	9.06	11.02	13.44	22.66	23.76	21.56	0.000
	(-71.91%)	(-70.53%)	(-60.70%)	(-38.32%)	(-22.15%)	(-23.71%)	

注:括弧中数据为土壤呼吸率抑制率,负数表示抑制,正数表示促进。

表5 CT质量分数与土壤呼吸率的相关关系

染毒天数 (d)	相关系数
1	-0.774*
2	-0.782*
4	-0.826*
6	-0.724*
13	-0.863*

注：“*”表示在0.05水平下差异显著。

2.2 CT与PCE复合污染对土壤呼吸率的影响

CT-PCE复合污染对土壤呼吸率的影响见表6。采用SPSS 13.0软件交叉分组的双因素方差分析,比较单一CT污染胁迫与CT-PCE复合污染胁迫下土壤呼吸率的均值,并采用LSD法进行多重比较。

与单一CT处理相比,CT-PCE复合处理的PCE高质量分数组(0.40~1.60 mg/kg)、CT各质量分数复合处理的土壤呼吸率在整个培养阶段均显著低于对照,抑制现象明显。有研究表明,PCE对土壤呼吸率的毒性作用随时间推移逐渐减

表6 CT单一污染及CT-PCE复合污染对土壤呼吸率的影响

PCE (mg/kg)	天数 (d)	土壤呼吸率(mg/kg)					总平均值	P值
		0.032(C1)	0.32(C2)	3.20(C3)	6.40(C4)	9.60(C5)		
0(CK)	1	30.26	22.26	10.58	10.64	9.06		
	2	32.20	28.32	15.52	14.52	11.02		
	4	36.26	26.98	17.28	10.92	13.44		
	6	36.68	34.60	25.74	20.56	22.66		
	9	36.64	35.68	28.62	22.00	23.76		
	13	36.82	36.42	29.26	27.50	21.56		
	平均值	34.81	30.71	21.17	17.69	16.92		
0.10(P1)	1	31.72	27.07	25.79	21.72	20.65		
	2	33.51	30.71	27.31	28.37	24.24		
	4	36.98	32.91	25.12	22.72	20.92		
	6	38.98	35.45	27.04	25.24	22.64		
	9	37.44	36.11	29.43	27.69	25.71		
	13	37.55	34.96	30.52	29.35	28.56		
	平均值	36.03	32.87	27.54	25.85	23.79		
0.20(P2)	1	30.19	25.80	23.45	20.05	19.19		
	2	32.65	30.87	28.44	25.84	23.37		
	4	35.11	31.64	26.31	25.24	20.04		
	6	38.91	35.51	29.74	26.78	22.58		
	9	36.38	34.23	32.12	27.78	24.86		
	13	36.55	35.88	33.21	29.65	27.14		
	平均值	34.97	32.32	28.88	25.89	22.86		
0.40(P3)	1	29.45	23.45	20.39	19.24	18.15		
	2	30.38	24.27	23.32	22.38	20.39		
	4	29.70	28.57	26.71	21.91	19.72		
	6	30.21	29.51	27.44	22.38	21.98		
	9	29.59	26.17	23.98	23.45	21.59		
	13	30.45	27.66	25.23	24.48	23.32		
	平均值	29.96	26.61	24.51	22.31	20.86		
0.80(P4)	1	22.38	23.32	20.05	18.55	16.32		
	2	28.53	23.69	21.12	20.90	19.12		
	4	27.12	20.79	19.49	19.36	17.49		
	6	29.97	27.55	25.45	20.39	19.19		
	9	30.19	27.58	24.32	21.26	20.15		
	13	30.26	29.68	26.23	23.42	22.59		
	平均值	28.07	25.44	22.78	20.65	19.14		
1.60(P5)	1	24.54	20.30	16.17	14.59	12.46		
	2	25.83	20.57	20.50	18.15	16.20		
	4	26.94	24.36	20.57	19.36	15.50		
	6	27.18	22.95	22.25	21.19	17.18		
	9	25.20	24.45	21.08	19.92	18.98		
	13	29.50	27.60	23.50	20.15	19.05		
	平均值	26.53	23.37	20.68	18.89	16.56		

弱^[19]。当 PCE 质量分数很小 (PCE < 3.00 mg/kg) 时, PCE 会暂时抑制土壤呼吸, 但土壤的呼吸功能会随时间的延长逐渐恢复, 甚至可能激活土壤中的微生物。而大质量分数 CT 和 PCE 污染对土壤微生物的毒性作用较大, 导致较多土壤微生物死亡, 因此土壤生物量及呼吸功能的恢复需要更长时间。可能由于大量污染物质的一次性增加对微生物造成短期“触杀”效应, 使微生物群落结构遭到破坏, 大量微生物死亡, 微生物生物量显著减少, 呼吸作用受到抑制。随着时间的推移, 污染物在土壤中的吸附作用降解、毒性减弱, 微生物群落结构逐渐恢复, 呼吸作用有所增强; 加入 PCE 各处理后, 抑制作用随 CT 质量分数的增大而更加明显。可见, 两者复合的交互作用总体表现为协同抑制作用。

此外, PCE (0.10 mg/kg) 与 CT (9.60 mg/kg) 复合、PCE (0.20 mg/kg) 与 CT (9.60 mg/kg) 复合、PCE (1.60 mg/kg) 与 CT (0.032 ~ 0.320 mg/kg) 复合均与其他复合污染组存在显著性差异。小质量分数组 PCE (0.1 ~ 0.2 mg/kg) 与大质量分数 CT (9.60 mg/kg) 复合、小质量分数组 CT (0.03 ~ 0.32 mg/kg) 与大质量分数 PCE (1.6 mg/kg) 复合均与其他复合污染组存在显著性差异。

试验结果表明, PCE 小质量分数组 (0.10 ~ 0.20 mg/kg) 处理加入 CT 后的 CT - PCE 复合处理对土壤呼吸率产生的抑制作用更强, 且 CT - PCE 复合污染对土壤呼吸率的交互作用总体表现为协同作用。

3 总结

CT 对土壤呼吸作用的影响随时间呈先抑制、后恢复的过程, 且抑制强度与 CT 质量分数有关, 质量分数越大则抑制作用越强。CT 与 PCE 复合污染增强了对土壤呼吸作用的抑制, 与对照相比, PCE 大质量分数组 (0.40 ~ 1.60 mg/kg) 与 CT 各质量分数的复合处理、CT 大质量分数组与 PCE 各质量分数的复合处理在整个培养阶段受到很大抑制。CT 与 PCE 体积分数差异越大, 协同作用越明显。CT - PCE 复合污染的交互作用对土壤呼吸率的影响主要表现为协同作用。

参考文献:

- [1] Semprini L, Hopkins G D, McCarty P L, et al. *In-situ* transformation of carbon tetrachloride and other halogenated compounds resulting from biostimulation under anoxic conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(12): 2454 - 2461.
- [2] Oostrom M, Rockhold M L, Thorne P D, et al. Carbon tetrachloride flow and transport in the subsurface of the 216 - Z - 9 trench at the hanford site [J]. *Vadose Zone Journal*, 2007, 6(4): 971 - 984.
- [3] He Z, Yang G P, Lu X L. Distributions and sea - to - air fluxes of volatile halocarbons in the East China Sea in early winter [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 747 - 757.
- [4] Kang L, Liu G, Chen W, et al. Determination of chloroform and carbon tetrachloride in residential air by capillary gas chromatography [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2011, 40(2): 208 - 210.
- [5] Bagley D M, Lalonde M, Kaserov V, et al. Acclimation of anaerobic systems to biodegrade tetrachloroethene in the presence of Carbon tetrachloride and chloroform [J]. *Water Research*, 2000, 34(1): 171 - 178.
- [6] 郑昭贤. 石油污染浅层地下水中氯代烷烃降解的微生物响应规律研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- [7] 韩宝平, 朱雪强, 孙晓菲, 等. 某岩溶水源地四氯化碳污染途径研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2006, 35(1): 61 - 65.
- [8] Zhang G, Mu Y J, Liu J F, et al. Seasonal and diurnal variations of atmospheric peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate, and carbon tetrachloride in Beijing [J]. *Journal of Environmental Sciences - China*, 2014, 26(1): 65 - 74.
- [9] 张凤君, 王斯佳, 马 慧, 等. 三氯乙烯和四氯乙烯在土壤和地下水中的污染及修复技术 [J]. *科技导报*, 2012, 30(18): 65 - 72.
- [10] Zhu Z L, Pan M H, Wang J, et al. Effects of ferrous ions and ferric hydroxide on dechlorination of carbon tetrachloride [C]. *Proceedings of Environmental Pollution and Public Health (EPPH 2012)*, 2012.
- [11] Assaf A N, Lin K Y. Carbon tetrachloride reduction by Fe²⁺, S²⁻, and FeS with vitamin B₁₂ as organic amendment [J]. *Journal of Environmental Engineering*, January, 2002, 128(1): 94 - 98.
- [12] Bodienkova G M, Alekseev R I, Boklazhenko E V. Detection of disordered immune responses to the chronic effects of vinyl chloride in the organism (clinical and experimental study) [J]. *Meditcina Trudai Promyshlennaiia Ekologiiia*, 2013(3): 21 - 27.
- [13] 丁守先, 王 林, 王泽甫, 等. 氯甲烷急性蓄积性毒性研究 [J]. *职业卫生与病伤*, 1991, 6(1): 47 - 49.
- [14] Zhou J, You Y, Bai Z P, et al. Health risk assessment of personal inhalation exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(3): 452 - 459.
- [15] Bond L B, Thomson A. Temperature - associated increases in the global soil respiration record [J]. *Nature*, 2010, 464(7288): 579 - 582.
- [16] 蔡玉祺, 王珊龄, 蔡道基. 甲基异柳磷等四种农药对土壤呼吸的影响 [J]. *农村生态环境*, 1992(3): 36 - 40.
- [17] Min H, Ye Y F, Chen Z Y, et al. Effects of butachlor on microbial populations and enzyme activities in paddy soil [J]. *Journal of Environmental Science and Health: Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2001, 36(5): 581 - 595.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000: 238 - 240.
- [19] 王爱宽, 秦 勇, 单爱琴, 等. 三氯乙烯、四氯乙烯对小麦叶绿素和土壤呼吸率的影响 [J]. *东北农业大学学报*, 2009, 40(5): 13 - 16.