

五氯酚在土壤生态系统中的环境行为研究进展

王诗生^{1,2}, 王芳², 蒋新^{2,*}

(1. 安徽工业大学建工学院, 马鞍山 243002; 2. 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:五氯酚在世界范围内广泛使用,在曾经使用过五氯酚的国家和地区的土壤和沉积物可以检测到五氯酚的残留,甚至残留五氯酚可通过食物链危及人类健康。综述了五氯酚在土壤生态系统中的吸附机制与影响因素、化学降解、生物降解及其影响因素、生物富集、生态毒理机理和效应。同时结合目前国内外的研究现状,提出了五氯酚在土壤生态系统中环境行为新的研究方向。

关键词:五氯酚;土壤生态系统;吸附机制;生物降解;生物富集;生态毒性效应

Advances in study on environmental behaviors of pentachlorophenol in the soil ecosystem

WANG Shisheng^{1,2}, WANG Fang², JIANG Xin^{2,*}

1 School of Construction Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China

2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Abstract: Pentachlorophenol (PCP) was widely used. It is, unfortunately, also very widely detected in soil and sediment in the countries where it has been used. Moreover, PCP residue in soil can be accumulated in organisms through the food chains and then menace human health. This article is mainly to review the adsorption mechanism, chemical degradation, biodegradation and their influencing factors, as well as bioaccumulation and the ecotoxicological mechanism and effect of PCP in soil ecosystem. And then the new trend of study on environmental behaviors of PCP in soil ecosystem is presented.

Key Words: pentachlorophenol; soil ecosystem; adsorption mechanism; biological degradation; bioaccumulation; ecotoxicological effect

五氯酚(pentachlorophenol, PCP)为白色针状晶体,有高挥发性,加热时有刺激性酚臭味,难溶于水,易溶于乙醚、丙酮、苯等有机溶剂,其钠盐五氯酚钠(Na-PCP)为白色或淡褐色固体,易溶于水,进入人体内后可分解为PCP。由于PCP pK_a (4.75)较小,在自然土壤中基本上以钠盐形式存在。自20世纪30年代首先是作为木材防腐剂在世界范围内应用的,随后它的用途逐渐扩展,与其它氯代酚一起,被广泛用作杀菌剂、除草剂、除藻剂以及杀虫剂等^[1]。PCP及其钠盐(统称为PCP)在自然环境中比较稳定,在动植物体内富集率高,能抑制生物代谢过程中氧化磷酸化作用,可导致动物肺、肝、肾脏以及神经系统的损伤,因此美国环境保护总署(USEPA)早在1976年就将其列为环境优先污染物。自2000年起,PCP在农业上虽已禁用,但许多国家和地区仍存在较严重的土壤和沉积物污染^[2-3]。从20世纪50年代开始,PCP作为我国血吸虫疫区常用的杀灭血吸虫中间宿主——钉螺的药剂,在长江中下游11个省、市、自治区,约 $1.48 \times 10^4 \text{ km}^2$ 面积的稻田和池塘使用持续几十年^[4]。目前我国血吸虫病疫区已停止使用PCP,但以往施用PCP对环境造成的影响还会持续相当长的一段时间。郑星泉等人^[5]对四川、江西、江苏和福建四省长期使用PCP的地区进行环境污染及居民健康

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40621001);中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(KZCX2-YW-404)

收稿日期:2009-08-30; **修订日期:**2009-11-09

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: jiangxin@issas.ac.cn

调查的结果表明,长期使用 PCP 灭螺可造成土壤及部分食品的污染,不同用药区平均 PCP 浓度的范围(中位数)为:土壤 0.47—8.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,稻米 0.41—2.85 $\mu\text{g}/\text{kg}$,蔬菜 0.41—1.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$,显著高于对照区;人群血样、尿样中 PCP 含量也显著高于对照区。Shiu^[6] 等和 Wild 等人^[7] 运用分配模型计算,结果发现高达 96.5% PCP 最终归趋于土壤,土壤是 PCP 最大的“汇”。生物毒性通过食物链进入人体,有进一步富集放大的危险^[4, 8-10]。因此,各国科学家对 PCP 在土壤生态系统中的迁移转化等环境行为进行了大量的研究。本文主要评述 PCP 在土壤生态系统中的吸附机制与影响因素、生物富集、化学降解、生物降解及其影响因素、生态毒理机理和效应。

1 PCP 在土壤中的吸附机制及其影响因素

PCP 在土壤中的吸附行为是一个复杂的土壤环境过程,受到包括 pH、有机质及其组成特征、颗粒组成等土壤理化参数在内的多种因素的共同支配^[11-15]。土壤 pH 决定着 PCP 在土壤中的存在形态与分布。在一般土壤 pH 范围内,同时以分子态及解离的阴离子态存在,两种形态在理化性质上差异巨大。分子态 PCP 更多表现出疏水性,而阴离子态 PCP 则溶于水,表现出亲水性且能与土壤中的众多金属阳离子结合。Lee 等^[16] 研究表明,当环境 pH 小于 7 时,PCP 在其中的吸附量随着其分子态所占比例的增大而增加,而 pH 大于 7,总吸附量减少,此吸附主要通过阴离子态 PCP 与环境金属离子形成的中性离子对而产生。Fall 等^[17] 发现,0.2 个 pH 单位的变化对 PCP 吸附的影响与有机质增大 1% 对其的影响程度相当。因此,由于 PCP 本身化学特性的 pH 依变性及土壤理化性状的不均性,使得 PCP 在土壤中的环境行为更趋复杂化,只有同时将 PCP 的两种存在形态纳入考虑范围,才能更清晰的揭示 PCP 的土壤环境行为。尽管 PCP 存在 pH 依变的化学特性,PCP 在土壤中的吸附作用均随土壤有机质含量的增加而增大^[16]。有学者认为有机质组分,如富啡酸、胡敏酸及胡敏素,支配着 PCP 在土壤中的吸附行为^[18]。有机质中的芳香碳结构可与分子态 PCP 发生疏水分配作用而引起土壤对 PCP 的吸附。分子态 PCP 与有机质中脂族碳结构的结合、与—COOH 功能团通过分子间氢键作用结合也是影响土壤对 PCP 吸附行为的可能原因^[14]。此外,还与颗粒分级与土壤矿物组成密切相关,可作为提供有机污染物在土壤中物理、化学吸附位点的主要载体,影响污染物在土壤中的生物有效性^[19]。土壤颗粒越小,特别是粘粒含量越高时,土壤介质本身的比表面积越大,使得有机污染物更容易被其表面携带的功能团所固定,从而增大有机污染物在土壤中滞留的可能性^[20]。因此,PCP 的土壤/水界面行为可能同时受到上述 3 种土壤理化参数的共同支配。

He 等人^[21] 研究表明,PCP 吸附量随着土壤全氮量的增加而减小。这可能与土壤氮素 NH_4^+ 对 PCP 吸附过程的影响是密切相关的。 NH_4^+ 是一种弱水合性的阳离子,其极化能力弱,离子的水合半径小,这种特性可能增大了其与 PCP 极性功能团通过阳离子桥而结合的能力,形成离子对,使得 PCP 分子的疏水性减小而极性增强,从而减弱其在土壤中的吸附^[16,22]。

2 PCP 在土壤-植物系统中的迁移

PCP 是一种易挥发又较稳定的化合物,能在土壤中长期存在,能通过食物链在生物体(包括人体)中富集。PCP 的生物富集即生物浓缩是一种生物吸收和转化作用,主要与土壤中 PCP 的生物有效性有关,可用生物富集因子(或生物富集系数)来评价。生物富集因子(BCF)是指有机物在生物体组织中的平衡浓度与土壤中的浓度之比。

植物吸收有机物主要有土壤-空气-叶面吸收和土壤孔隙水-根系-茎叶两种途径^[23]。当 PCP 进入土壤后大部分或完全电离,而离子态 PCP 的挥发性可以忽略不计^[24];Kloskowski 等人^[25] 运用同位素示踪技术研究发现,植物地上部分 PCP 含量来自植物根系对土壤孔隙水中溶解态 PCP 的吸收,然后随蒸腾作用向地上部分迁移。有研究表明,PCP 的生物有效性主要取决于土壤有机质含量、生物和非生物转化作用。Bellin 和 O'Connor^[26] 研究发现种植于添加污泥的碱性土壤中的酥油草、莴苣、胡萝卜、红辣椒对 PCP 的生物浓缩因子(BCF)均小于 0.01。较低 BCF 主要是由于 PCP 被土壤和污泥中的有机质吸附以及被土壤微生物降解。Casterline 等^[27] 采用灭菌的土壤种植大豆和菠菜,收获时大豆和菠菜能显著富集 PCP,且 BCF 达到 1.4。王诗

生等人^[10]研究发现,在长期单施有机肥或有机无机肥混施的土壤中,PCP 向水稻根部及其地上部分迁移量较小,这主要是由于长期单施有机肥或有机无机肥混施使土壤有机质升高和微生物活性增强导致的。Weiss 等人^[8]应用同位素示踪技术研究两季水稻对 PCP 的富集特征发现,第一季整个水稻植株富集 12.9%,主要富集在水稻的根和茎(98.6%);第二季整个水稻植株富集 2.5%,主要富集在水稻的根(73.4%)。有研究表明对于非离子型疏水性较弱的有机污染物($2 < \lg K_{ow} < 3$)(K_{ow} 表示正辛醇/水分配系数),被植物根部吸收并在其体内运移的效率最高,而 $\lg K_{ow} > 3$ 或 < 2 都会使其运移效率降低^[28-29]。因此有学者认为, $\lg K_{ow} = 5.01$ 的特性使得 PCP 在土壤植物系统中迁移较难^[9,30]。但是,对于离子型有机物 PCP 而言,利用非离子型有机物在土壤-植物系统中的迁移理论解释是值得商榷的。近年有学者^[31]提出“离子阱”效应,但是其理论还有许多需要完善的地方。

3 PCP 在土壤-植物系统中的转化

PCP 结构较稳定,降解速度缓慢,其在土壤中的残留半衰期为 7—173 d^[32]。由于过去几十年的大量使用,目前世界上仍有许多国家和地区的土壤或沉积物中检测出 PCP。PCP 在土壤-植物系统中的转化有化学作用,也有生物作用。

3.1 PCP 在土壤中的光降解

土壤中 PCP 的光降解一般指发生在土壤表面与光线接触的部位,所以作用并不大。研究表明,土壤有机质对土壤中有有机物光化学反应的影响是复杂的,一方面通过对疏水性有机物的强吸附作用,抑制光化学反应;另一方面,通过其光敏性质促进光化学反应。Liu 等人^[33]研究表明,在土壤中添加富里酸后,PCP 的光降解产物 PCDDs 和 PCDFs 的生成量减少,表现出对 PCP 光降解的抑制作用,是因为富里酸湮灭光解过程中产生的自由基;且 PCP 光解生成 PCDDs 随着土壤 pH 增加而增加。另外,土壤质地也影响有机物的光降解,因为土壤团粒、微团粒结构影响光子在土壤中的穿透能力和有机分子在土壤中的扩散移动性。Liu 等人^[33]指出 PCP 在粘土中的光解比在砂壤土中慢,这主要由于粘土的光消弱能力比砂壤土更明显。多数关于 PCP 光降解的研究都是在气相和水相中进行的。有些学者把污染土壤制成悬浮态,然后进行研究 PCP 的光降解反应。Ghoshal 等人^[34]研究发现,光照 12h 后泥浆中的 PCP 浓度降低 40%—45%,且光解的主要产物成为四氯苯酚;100 ng/g PCP 溶液被紫外光($\lambda = 320\text{nm}$)照射 20h 就几乎完全降解,半衰期是 8.5h;最终导致溶液的 pH 值由 7.3 降至 3.7,同时氯离子浓度由 0 增至 6.23ng/g;溶液的颜色由无色到浅黄色,最后成桔红色^[35]。有些学者在液相条件下研究土壤组分对 PCP 光降解的影响。在 pH3.0(或 5.0)的含有 Fe^{3+} (或含 Fe^{3+} + 腐殖酸)的溶液中,PCP 与 Fe^{3+} 形成复合物,能促进 PCP 的光降解;复合物的浓度随 pH 的升高而增加。 $\lambda > 370\text{nm}$,照射 8h 可使 20%—40% 的 PCP 发生降解,也有脱氯反应发生;在只含有 Fe^{3+} 的条件下,PCP 降解的中间产物通过耦合形成二聚合物 2HNCP 和 OCDD,而在含 Fe^{3+} + 腐殖酸的条件下,可能是因为 PCP 降解中间产物与腐殖酸能通过共价结合,阻止了 PCP 降解中间产物的耦合反应,因而没有 2HNCP 和 OCDD 的生成^[36]。

3.2 土壤中 PCP 的微生物降解及其影响因素

已有的研究表明,PCP 进入土壤生态系统后降经历一系列过程,如被土壤吸附、随水分向四周迁移(地表径流)或地下迁移(淋溶)、光降解、被植物吸收、被土壤微生物降解等,其中生物降解是 PCP 消减的主要途径^[8]。目前已知有多种细菌和真菌可降解 PCP^[37],其中细菌种类有节杆菌属(*Arthrobacter*)、脱亚硫酸菌属(*Desulfitobacterium*)、分枝杆菌属(*Mycobacterium*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)、红球菌属(*Rhodococcus*)、沙雷氏菌属(*Serratia*)和氯酚鞘氨醇单胞菌属(*Sphingomonas chlorophenolica* formerly *Flavobacterium*)等;真菌种类有齿毛菌属(*Cerrena*)、香菇(*Lentinula edodes*)、原毛平革菌属(*Phanerochaete*)、丝核菌属(*Rhizoctonia*)和根霉属(*Rhizopus*)等。

3.2.1 厌氧微生物对 PCP 的降解

大量的 PCP 生物降解研究主要围绕着厌氧过程展开。还原脱氯作用是最常见和最有效的代谢方式,这是由于厌氧菌除具有高效催化还原性脱氯反应的大量低氧化还原电位辅助因子和酶之外,一些厌氧微生物经

过进化具有了利用特定的有机卤化物作为最终电子受体的能力^[37]。PCP 脱去氯原子依次转化为四氯酚、三氯酚、二氯酚和氯酚后,生成苯酚,并最终得到矿化。Bouchard 等人^[38]从混合菌群中分离出一株纯化菌 *Desulfotobacterium frappieri*,该菌可通过邻位、间位和对位脱氯的方式将 PCP 转化为 3-氯酚。

3.2.2 好氧微生物对 PCP 的降解

研究表明,PCP 可进行厌氧降解,但同样也可以进行好氧降解。不同种类的细菌由于其自身降解污染物的生化机制不同,使得 PCP 的降解途径多样化。细菌 *Rhodococcus* 降解的第 1 步为需氧和 NADPH 的酶催化,脱去对位的氯,生成四氯对苯二酚^[39],再经过 1 次羟基化和 3 次还原性脱氯以后形成 1,2,4-三羟基苯^[40]。Dai 等人^[41]研究发现细菌 *S. chlorophenolica* 首先脱去 PCP 的氯原子转化为四氯苯醌,而后再被还原成四氯对苯二酚。Reddy^[42]报道了真菌 *P. chrysosporium* 首先氧化脱氯形成四氯苯醌,苯醌经由 2 条平行且交互联系的路径继续代谢,一条是苯醌首先还原为四氯对苯二酚,再经过 4 次还原脱氯生成对苯二酚;另一条是经羟基化作用,最终形成三羟基苯,在开环之前,脱去所有氯原子。

3.2.3 PCP 的微生物降解机理

由 PCP 在厌氧或好氧条件下的降解途径可以看出,PCP 通过脱氯和开环两种过程进行生物降解。首先脱氯转化为低氯代产物,进一步开环得到降解或矿化,这是由于 PCP 的化学性质决定的,因此脱氯就成为 PCP 降解的关键步骤。在 PCP 的生物脱氯中有两种基本的脱氯机制,第 1 种是氧化脱氯机制,即芳香环被氧化并脱去氯取代基的过程^[24]。细菌 *S. chlorophenolica* 和真菌 *P. chrysosporium* 分别在单加氧酶和过氧化物酶作用下,使 PCP 脱去第 1 个氯原子转化为四氯苯醌就是典型的氧化脱氯作用。第 2 种是还原脱氯机制,化合物得到电子的同时氢原子取代氯原子并释放出一个氯阴离子。这种脱氯机制多发生在厌氧或缺氧条件下,是氯代芳香化合物生物降解的重要途径^[43]。

3.2.4 土壤中 PCP 生物降解的影响因子

影响 PCP 微生物降解的主要条件是氧及电子接受体、电子供体、土壤温度、有机质和水分含量等因素。一般 PCP 在缺氧或厌氧条件下降解速率较快^[44-46],这是由 PCP 的化学结构特征决定的。但是,Baker 和 Mayfield^[47]研究发现,好氧条件下肥沃粘土中的 PCP 在 160d 后被降解 80%,而厌氧条件下只降解 7%。有关 PCP 在土壤中厌氧和好氧降解争议很多,其机理有待进一步研究。在厌氧条件下,PCP 还原脱氯速率与电子供体(全碳、氮和有机氮的矿化速率)的供给有关。例如酵母提取物能促进 PCP 的降解,而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , 尿素对 PCP 降解并没有影响;在有机质和微生物量含量低的土壤中加入蛋白质电子供体也可以促进 PCP 的还原脱氯^[44]。

D' Angelo 和 Reddy^[48]研究发现,在产甲烷的条件下,PCP 降解速率和土壤总碳、氮、磷、有效态氮、微生物生物量碳等显著正相关。但是,Ide 等人^[44]却得到相反的结果,有机质含量高的土壤中 PCP 的降解速率反而降低。除物理吸附外,PCP 与土壤有机质共价键合形成腐殖质类复合物,这种键合态复合物稳定性很强,不易降解。因此,土壤有机质对 PCP 降解具有截然不同的作用。

低温不利于 PCP 的生物降解,4℃ 以下时 PCP 基本上停止降解^[49]。在 PCP 降解的影响因素中,土壤含水率是不容忽视的影响因子。Seech^[50]研究发现,将土壤样品的含水量由 30% 提高到 60%,促进了沙壤土中 PCP 的生物降解。这是因为水分的增加,对土壤中的 PCP 起到了一定的稀释作用,降低了对土壤生物的毒害,从而促进了 PCP 的降解。同时,植物根系能够分泌小分子有机酸,提供土壤微生物呼吸所需碳和氮源,从而增加和激发土壤微生物量和活性,加速 PCP 降解^[9,30,51]。

3.3 PCP 在植物体内的转化

许多学者报道植物能够代谢转化 PCP^[8,27,52]。Haque^[52]等人利用同位素示踪技术研究 PCP 在土壤-植物系统中的迁移和转化,结果发现:仅 3% PCP 被植物吸收,其中 50% 是可提取的,在可提取态中四氯酚约占 1%。Weiss^[8]等人发现,水稻根吸收 5.2% PCP,其中 1.08% PCP 被植物代谢成低氯酚以及羟基化和甲氧基化产物。这些作者认为 PCP 能被植物代谢成低氯酚类物质。而 Ferro 等人^[9]对此提出质疑。原因是在上述实

验设计中均没有严格控制土壤微生物的代谢作用,导致无法区分植物体内富集的低氯酚是来自土壤,还是源自吸收富集的 PCP 在植物体内的代谢。许多学者通过提取植物细胞研究代谢产物结果发现,在厌氧条件下,置于灭菌培养液中的小麦细胞组织能把 PCP 代谢成极性的配糖物、丙二酰化配糖物以及和细胞壁中的木质素和半纤维素共价结合形成结合残留态^[53-55]。同位素示踪分析表明,绝大多数 PCP 和植物细胞壁中的木质素和半纤维素结合。化学分析表明,植物代谢 PCP 的主要产物是四氯邻羟基苯酚(TeCC),以及微量四氯对苯二酚(TeCH)^[56]。这两种植物代谢产物具有脂溶性较强、难降解、易生物富集和明显的“三致”效应等特征。值得我们特别关注的是,这些物质通过食物链进入人和动物体内,由于在半纤维素酶的作用下这些“三致”物随着与其结合的木质素半纤维素溶解而释放,于是蓄积在动物的内脏组织中,对人产生直接或间接致命毒害^[57]。水生植物 *Eichhornia Crassipes* 吸收 PCP 后且在植物体内发生代谢,产物有结合/共轭态 PCP,氯代苯甲醚、氯代甲氧苯、氯代氢醌以及氯代邻苯二酚^[58]。

4 PCP 的生态毒性机理及效应

4.1 PCP 的生态毒性机理

PCP 的毒性效应主要与生物体的细胞脂质膜的溃破有关。作用的部位可能是脂质膜本身和膜上结合的蛋白。亲脂性化合物(如 PCP)在膜上的累积会增强其在脂质双分子膜功能域的流动性,导致对膜结合蛋白(如 Na^+/K^+ -ATP 酶)或单糖转运系统产生抑制作用^[59]。而且,PCP 是能量转导膜(如线粒体和叶绿体)的一个潜在的解偶联剂^[60],这些细胞器中能量转导膜的功能主要是利用和保持氢离子的跨膜浓度梯度,而电子转运链则利用这种氢离子浓度梯度形成一个跨膜电场,该电场可驱使氢离子通过 ATP 酶复合物。当解偶联剂(PCP)存在时会产生另一个氢离子跨膜通道,该作用产生的跨膜能只会转化成熟而不能转化成 ATP,这种仅产生热量是 PCP 慢性毒性所表现的现象^[61]。由于 ATP 的产生是能量贮藏的一种普遍方式,因此 PCP 的使用可能会对非目标生物产生副作用。PCP 除了能抑制生物氧化磷酸化作用外,还可直接抑制酶的活性,如 P-450 酶,不过一般在高浓度时才会产生显著的抑制作用^[62]。

4.2 PCP 对土壤微生物的毒性效应

PCP 影响土壤微生物活性及群落结构,从而对土壤中养分循环和土壤肥力产生负效应^[63-64]。向土壤中频繁施加低浓度的 PCP,可以显著降低土壤微生物量^[65]。黄耀蓉等人^[66]研究发现 PCP 对土壤细菌和好气自生固氮菌有强烈的刺激效应,而放线菌和霉菌则被严重抑制;使土壤呼吸强度、氨化强度、硝化强度、过氧化氢酶活性、多酚氧化酶活性等增强,而纤维素分解强度减弱。吴坤等人^[67]报道土壤磷酸酶对 PCP 比较敏感,在处理 2d 后检测不到其酶的活性,但是随着时间的延长,酶活性逐渐恢复;土壤脲酶和蛋白酶的活性均受到抑制,且对蛋白酶的抑制作用更为明显。土壤中污染物的毒性,可能会因土壤和污染物的理化性质以及土壤与污染物的相互作用等有所改变。Zelles 等人^[68]测定土壤呼吸发现,10 mmol/kg PCP 可使土壤中微生物活性降低 17%—72%。土壤中的有机碳和 pH 因其调节着污染物在土壤中的吸附、固定和降解,而成为影响污染物有效剂量(Effective Dose, ED)的重要因素。ED 值的不同主要归因于土壤通过对化学物质的吸附降低其有效浓度的能力差异。因此土壤中污染物的吸附和固定也被认为是降解以外的又一种降低化学物质生物毒性的解毒方法。土壤有机质可以有效的吸附土壤污染物,pH 控制土壤表面特性,因此吸附作用对污染物解毒作用的大小依赖于土壤有机质含量和 pH。污染物的吸附和形态直接关系到它的毒性,而 pH 对 PCP 的吸附和形态的作用是相反的,土壤 pH 通过影响 PCP 的吸附而与其有效剂量 ED 呈负相关。高 pH 条件下,阴离子的吸附降低了,从而使土壤溶液中 PCP 浓度增加,对微生物毒性增加,因此降低了 ED 值;较低的土壤 pH 导致大量的 PCP 被吸附,其结果使土壤溶液中的 PCP 浓度降低,其生物可利用性和毒性降低,即 ED 值增高。而 pH 通过影响 PCP 的形态与其有效浓度(Effective Concentration, EC)值成正相关,当 pH 大于平衡常数 pK_a 时,PCP 以阴离子为主,当 pH 小于 pK_a 时,PCP 以分子态为主。非离子态的 PCP 因具有较强的亲脂性,易于通过细胞膜的疏水层而进入到细胞内部,其毒性远大于离子态 PCP^[69]。

4.3 PCP 对土壤植物的毒性效应

土壤中 PCP 对植物的毒性取决于 PCP 在土壤溶液中的浓度,可用土壤吸附实验的数据来预测其毒

性^[70]。PCP 对植物的毒性主要表现在抑制种子发芽和植株生长,减少植物的生物量。Tessa 等人^[71]采用杨树和柳树修复长期受 PCP 污染的土壤,结果发现,两种植物地上部分生物量均随着 PCP 浓度的增加而减小,但是杨树生物量的减小幅度较小。当 PCP 浓度为 200 mg/kg,两种植物均能成活,但是生长不够旺盛;当 PCP 浓度增至 200 mg/kg 或更高,柳树已经枯萎死亡。土壤的基本理化性质也影响 PCP 对植物的生态毒性,PCP 的生态毒性随着土壤粘土和有机质含量的增加而降低。当在 PCP 污染土壤中添加 10% 的有机肥,即使 PCP 浓度为 600 mg/kg,柳树和杨树均能成活。王诗生等人^[10]的实验结果发现,PCP 毒性效应体现就是显著降低水稻的地上部分生物量,但是 PCP 对水稻根生物量并没有显著差异,其中的影响机制有待进一步研究。同样,PCP 对水稻毒性效应也随着土壤有机质含量的增加而降低。

4.4 PCP 对土壤动物的毒性效应

有关 PCP 对土壤动物的毒性效应主要集中在对蚯蚓的研究。PCP 能显著抑制蚯蚓的生长甚至导致蚯蚓的死亡。Van 等人^[72]研究表明,PCP 对蚯蚓的毒性随着土壤有机质的增加而减小。另外,PCP 的毒性因蚯蚓种类的不同而不同。Edwards 等人^[73]发现异唇属蚯蚓比正蚓属对 PCP 敏感,当 PCP 施用量为 1.25 g/m²,1 个月时间就使异唇属蚯蚓全部死亡,而正蚓属蚯蚓数量只减少了 30%。

5 研究展望

综上所述,农田土壤中 PCP 的环境行为主要包括吸附、迁移、降解和残留等方面,在各个方面均有大量报道。但尚没有把土壤/植物/微生物系统作为一个整体,研究 PCP 在系统中的迁移转化及其对农产品安全的影响。

同位素示踪技术已成为当今环境化学领域研究的新方法,利用同位素标记可以准确跟踪化合物的转化过程。尤其对于有机污染物,由于其在土壤和沉积物中很容易与环境中的有机质紧密结合,用普通的提取和检测方法很难准确测定。但应用同位素标记法就可以克服这方面的问题,从而能够揭示有机污染物的降解过程。

植物能富集 PCP,但从植物根部向上迁移量逐渐减小。目前大多数研究均套用非离子型有机物的迁移理论,对于离子型有机物在植物体内的迁移机理仍不清楚,PCP 在植物体内代谢产物的分离、鉴定以及降解产物的生态毒性效应等方面的研究都有待深入。

References:

- [1] Kiefer M C, Hengraprom S, Knuteson S. Environmental Organic Chemistry. Berlin: Springer, 1998: 85-87.
- [2] Park S K, Bielefeldt A R. Aqueous chemistry and interactive effects on non-ionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil. Water Research, 2003, 37(19): 4663-4672.
- [3] Chen Y X, Chen H L, Xu Y T, Shen X Y. Irreversible sorption of pentachlorophenol to sediments: experimental observations. Environment International, 2004, 30(1): 31-37.
- [4] Hong H C, Zhou H Y, Luan T G, Lan C Y. Residue of pentachlorophenol in freshwater sediments and human breast milk collected from the Pearl River Delta, China. Environment International, 2005, 31(5): 643-649.
- [5] Zheng X Q, Feng Y P, Jiang X F, Lu H D, Wan Y, Fang Y Q, Li Y P. Environmental pollution, human exposure and its health of sodium pentachlorophenate in schistosomiasis prevalent area. Journal of Hygiene Research, 1997, 26(1): 24-29.
- [6] Shiu W Y, Ma K C, Varhanickova D, Mackay D. Chlorophenols and alkylphenols: a review and correlation of environmentally relevant properties and fate in an evaluative environment. Chemosphere, 1994, 29(6): 1155-1224.
- [7] Wild S R, Harrad S J, Jones K C. Pentachlorophenol in the UK environment. I: A budget and source inventory. Chemosphere, 1992, 24(7): 833-845.
- [8] Weiss U M, Moza P, Scheunert I, Haque A Korte F. Fate of pentachlorophenol-¹⁴C in rice plant under controlled conditions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1982, 30(6): 1186-1190.
- [9] Ferro A M, Sims R C, Bugbee B. Hycress crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil. Journal of Environmental Quality, 1994, 23(2): 272-279.
- [10] Wang S S, Yang X L, Wang F, Bian Y R, Jiang X. Accumulation characteristics of pentachlorophenol residues by rice plant in the long-term

- fertilization paddy soil. *China Environmental Science*, 2008, 28(11):1020-1025.
- [11] Abramovitch R A, Capracotta M. Remediation of waters contaminated with pentachlorophenol. *Chemosphere*, 2003, 50(7):955-957.
- [12] Gevaio B, Semple K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, 2000, 108(1):3-14.
- [13] Lafrance P, Marineau L, Perreault L, Villeneuve J P. Effect of natural dissolved organic matter found in groundwater on soil adsorption and transport of pentachlorophenol. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(13):2314-2320.
- [14] Passo N, Peuravuori J, Lehtonen T, Lehtonen T, Pihlaja K. Sediment-dissolved organic matter equilibrium of partitioning of pentachlorophenol: the role of humic matter. *Environment International*, 2002, 28(3):173-183.
- [15] Viraraghavan T, Slough K. Sorption of pentachlorophenol on peat-bentonite mixtures. *Chemosphere*, 1999, 39(9):1487-1496.
- [16] Lee L S, Rao P S C, Nkedi-kizza P, Delfino J J. Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water system. *Environmental Science and Technology*, 1990, 24(5):654-661.
- [17] Fall C, Chavarie C, Chaouki J. Generalized model of pentachlorophenol distribution in amended soil-water systems. *Water Environment Research*, 2001, 73(1):110-117.
- [18] Banerji S K, Wei S M, Bajpai R K. Pentachlorophenol interactions with soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 1993, 69(1/2):149-163.
- [19] Buffle J, De Vitre R R. Chemical and biological regulation of aquatic systems. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1993:43-88.
- [20] Kwok C K, Loh K C. Effects of Singapore soil type on bioavailability of nutrients in soil bioremediation. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(4):889-900.
- [21] He Y, Xu J M, Wang H Z, Ma Z H, Chen J Q. Detailed sorption isotherms of pentachlorophenol on soils and its correlation with soil properties. *Environmental Research*, 2006, 101(3):362-372.
- [22] Boyd S A, Sheng G Y, Teppen B J, Johnston C T. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(21):4227-4234.
- [23] Tao S, Jiao X C, Chen S H, Liu W X, Coveney R M, Zhu L Z, Luo Y M. Accumulation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice (*Oryza sativa*). *Environmental Pollution*, 2006, 140(3):406-415.
- [24] McAllister K A, Lee H, Trevors J T. Microbial degradation of pentachlorophenol. *Biodegradation*, 1996, 7(1):1-40.
- [25] Kloskowski R, Scheunert I, Klein W, Korte F. Laboratory screening of distribution, conversion and mineralization of chemicals in the soil-plant system and comparison to outdoor experimental data. *Chemosphere*, 1981, 10(10):1089-1100.
- [26] Bellin C A, O'Connor G A. Plant uptake of pentachlorophenol from sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 1990, 19(3):598-602.
- [27] Casterline J J L, Barnett N M, Ku Y. Uptake, translocation and transformation of pentachlorophenol in soybean and spinach plants. *Environmental Research*, 1985, 37(1):101-118.
- [28] Sicbaldi F, Sacchi G A, Trevisan M, Del Rea A A M. Root uptake and xylem translocation of pesticides from different chemical class. *Pesticide Science*, 1997, 50(2):111-119.
- [29] Collions C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(1):45-52.
- [30] He Y, Xu J M, Tang C X, Wu Y P. Facilitation of pentachlorophenol degradation in the rhizosphere of ryegrass(*Lolium perenne* L.). *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(11):2017-2024.
- [31] Trapp S. Plant uptake and transport models for neutral and ionic chemicals. *Environmental Science and Pollution Research*, 2004, 11(1):33-39.
- [32] He Y, Xu J M, Wang H Z, Wu Y P. Generalized models for prediction of pentachlorophenol dissipation dynamics in soils. *Environmental Pollution*, 2007, 147(3):343-349.
- [33] Liu P Y, Zheng M H, Xu X B. Phototransformation of PCDDs from photolysis of pentachlorophenol on soils surfaces. *Chemosphere*, 2002, 46(8):1191-1193.
- [34] Ghoshal S, Banerji S K, Bajpai R K. Role of photodegradation in pentachlorophenol decontamination in soils. *Annals of the NY Academy Sciences*, 1992, 665(13):412-422.
- [35] Zhang C G, Xu H X, Jiang Q N, Wang J W. Microbial degradation and photolysis of pentachlorophenol. *Chinese Journal of Ecology*, 1997, 16(3):19-22.
- [36] Fukushima M, Tatsumi K, Morimoto K. Influence of iron (Ⅲ) and humic acid on the photodegradation of pentachlorophenol. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(7):1711-1716.
- [37] Huang Y, Ao X L, Zhao X. The mechanism of PCP biodegradation and the capacity for PCP degraded by ECMF. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5):1080-1085.
- [38] Bouchard B, Beaudet R, Villemur R, Mcswen G, Lepine F, Bisailon J G. Isolation and characterization of *Desulfotobacterium frappieri* sp. nov., an anaerobic bacterium which reductively dechlorinates pentachlorophenol to 3-chlorophenol. *International Journal of Systematic Bacteriology*,

- 1996, 46(4):1010-1015.
- [39] Haggblom M M, Nohynek L J, Salkinoja S M S. Degradation and O-methylation of chlorinated phenolic compounds by *Rhodococcus* and *Mycobacterium* strains. *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, 54(12):3043-3052.
- [40] Haggblom M M, Dieter J, Salkinoja S M S. Hydroxylation and dechlorination of tetrachlorohydroquinone by *Rhodococcus* sp. strain CP-2 cell extracts. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55(2):516-519.
- [41] Dai M, Rogers J B, Warner J R, Copley S D. A previously unrecognized step in pentachlorophenol degradation in *Sphingium chlorophenolica* is catalyzed by tetrachlorobenzoquinone reductase(PCPD). *Journal of Bacteriology*, 2003, 185(1):302-310.
- [42] Reddy G V B, Gold M H. Degradation of pentachlorophenol by phanerochaete chrysosporium: intermediates and reactions involved. *Microbiology*, 2000, 146(2):405-413.
- [43] Liu C Y, Yu G F, Jiang X, Fan J L. Advances in anaerobic degradation of polychlorinated organic compounds(PCOCs) in soils and sediments. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(8):3482-3488.
- [44] Ide A, Niki Y, Sakamoto F, Watanabe I, Watanabe H. Decomposition of pentachlorophenol in paddy soil. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1972, 36(11):1937-1944.
- [45] Kuwatsuka S, Igarashi M. Degradation of PCP in soils. II. The relationship between the degradation of PCP and the properties of soils, and the identification of the degradation products of PCP. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1975, 21(4):405-414.
- [46] Murthy N B K, Kaufman D D, Fries G F. Degradation of pentachlorophenol (PCP) in aerobic and anaerobic soil. *Journal of Environmental Science and Health B*, 1979, 14(1):1-14.
- [47] Baker M D, Mayfield C I. Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 1980, 13(4):411-424.
- [48] D'Angelo E M, Reddy K R. Aerobic and anaerobic transformations of pentachlorophenol in wetland soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(3):933-943.
- [49] Trevors J T. Effect of temperature on the degradation of pentachlorophenol by *Pseudomonas species*. *Chemosphere*, 1982, 11(4):471-475.
- [50] Seech A G, Trevors J T, Bulman T L. Biodegradation of pentachlorophenol in soil: The response to physical, chemical, and biological treatments. *Canadian Journal of Microbiology*, 1991, 37(6):440-444.
- [51] Wang S S, Yang X L, Wang F, Bian Y R, Li Z P, Jiang X. Effect of long-term fertilization on dissipation of pentachlorophenol in red paddy soil. *Environmental Science*, 2009, 30(3):249-255.
- [52] Haque A, Scheunert I, Korte F. Isolation and identification of a metabolite of pentachlorophenol-¹⁴C in rice plants. *Chemosphere*, 1978, 7(1):65-69.
- [53] Scheel D, Schäfer W, Sandermann H. Metabolism of pentachlorophenol in cell suspension cultures of soybean (*Glycinemax* L.) and wheat (*Triticum aestivum* L.). General results and isolation of lignin metabolites. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 1984, 32(6):1237-1241.
- [54] Hams H, Langebartels C. Standardized plant cell suspension test systems for an ecotoxicological evaluation of the metabolic fate of xenobiotics. *Plant Science*, 1986, 45(3):157-165.
- [55] Schmitt R, Kaul J, Trenck ThVD, Schaller E, Sandermann H J R. β -D-Glucosyl and O-malonyl- β -D-Glucosyl conjugates of pentachlorophenol in soybean and wheat: Identification and enzymatic synthesis. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1985, 24(1):77-85.
- [56] Schäfer W, Sandermann J H. Metabolism of pentachlorophenol in cell suspension cultures of wheat (*Triticum aestivum* L.). Tetrachlorocatechol as a primary metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1988, 36(2):370-377.
- [57] Langebartels C, Hams H. Analysis for nonextractable (bound) residues of pentachlorophenol in plant cells using a cell wall fractionation procedure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1985, 10(2):268-279.
- [58] Roy S, Hanninen O. Pentachlorophenol: uptake/elimination kinetics and metabolism in an aquatic plant *Eichhornia Crassipes*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1994, 13(5):763-773.
- [59] Cascorbi I, Foret M. Interaction of xenobiotics on the glucose-transport system and the Na^+/K^+ -ATPase of human skin fibroblasts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1991, 21(1):38-46.
- [60] Smejtek P. The physicochemical basis of the membrane toxicity of pentachlorophenol: an overview. *Journal of Membrane Science*, 1987, 33(2):249-268.
- [61] Drong K, Lamprecht I. Toxicology studies of energy flows in ecological system. *Pure and Applied Chemistry*, 1993, 65(9):1967-1972.
- [62] Ahlborg U G, Thunberg T M, Spencer H C. Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism, and environmental impact. *Critical Reviews in Toxicology*, 1980, 7(1):1-35.
- [63] Domsch K H, Jagnow G, Anderson T H. An ecological concept for the assessment of side effects of agrochemical on soil microorganisms. *Residue*

Review, 1983, 86(1):65-105.

- [64] Welp G, Brummer G W. Effects of organic pollutants on soil microbial activity: The Influence of Sorption, Solubility and Speciation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1999, 43(1):83-90.
- [65] Schonbom W, Dumpert K. Effect of pentachlorophenol and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid on the microflora of the soil in a beech wood. *Biology and Fertility of Soils*, 1990, 9(4):292-300.
- [66] Huang Y R, Li D Y, Zhao X P, Liang R Y, Chen Q. Studies on microbial activity and dominant microorganisms in soil polluted by pentachlorophenol-Na(PCP-Na). *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 1999, 12(12):39-44.
- [67] Wu K, Liu N, Jia X C, Chen H G, Hu Y S. The effect of pentachlorophenol on the number of soil microorganisms and enzyme activity. *Journal of Henan Agricultural University*, 2004, 38(2):207-210.
- [68] Zelles L, El-Kabbany S, Scheunert L, Korte F. Effects of pentachlorophenol-¹⁴C and HgCl₂ on the micro flora of various soils in comparison to biodegradation and volatilization. *Chemosphere*, 1989, 19(10/11):1721-1727.
- [69] Furczak J, Gostkowska K, Szember A. The intensity of ammonification and nitrification in the soil under legumes in monoculture and in crop rotation with constant application of herbicides: II. The influence of CaCO₃ on the effectiveness of nitrification in pseudopodzolic soil sprayed with Aretit. *Polish Journal of Soil Science*, 1975, 8(1):155-161.
- [70] Gesteli C A M, Adema D M M, Dirven-van B E M. Phytotoxicity of some chloranilines and chlorophenols, in relation to bioavailability in soil. *Water Air and Soil Pollution*, 1996, 88(1/2):119-132.
- [71] Mills T, Arnold B, Sivakumaran S, Northcott G, Vogeler I, Brett R, Norting C, Leonil D. Phytoremediation and long-term site management of soil contaminated with pentachlorophenol (PCP) and heavy metals. *Journal of Environmental Management*, 2006, 79(3):232-241.
- [72] Van G C A, Ma W C. Toxicity and bioaccumulation of chlorophenols in earthworm, in relation to bioavailability in soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1998, 15(3):289-297.
- [73] Edwards C A, Neuhauser E F. *Earthworms in Waste and Environmental Management*. Netherlands, Hague: SPB Academic, 283-294.

参考文献:

- [5] 郑星泉, 冯亚萍, 江夕夫, 吕华东, 万勇, 方亚群, 李延平. 血吸虫病流行地区五氯酚的环境污染、人体接触量及健康影响的研究. *卫生研究*, 1997, 26(1):24-29.
- [10] 王诗生, 杨兴伦, 王芳, 卞永荣, 蒋新. 长期不同施肥土壤中残留五氯酚在水稻中的富集特征. *中国环境科学*, 2008, 28(11):1020-1025.
- [35] 张春桂, 许华夏, 姜晴楠, 王江伟. 五氯酚的微生物降解与光解. *生态学杂志*, 1997, 16(3):19-22.
- [37] 黄艺, 敖晓兰, 赵曦. 五氯酚生物降解机理与外生菌根真菌对五氯酚可降解性. *生态环境*, 2006, 15(5):1080-1085.
- [43] 刘翠英, 余贵芬, 蒋新, 樊建凌. 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.
- [51] 王诗生, 杨兴伦, 王芳, 卞永荣, 李忠佩, 蒋新. 长期施肥对五氯酚在红壤性水稻田中消解的影响研究. *环境科学*, 2009, 30(3):249-255.
- [66] 黄耀蓉, 李登煜, 张小平, 梁如玉, 陈强. 五氯酚钠污染土壤的微生物活性及优势菌群研究. *西南农业学报*, 1999, 12(12):39-44.
- [67] 吴坤, 刘娜, 贾新成, 陈红歌, 胡元森. 五氯酚对土壤微生物数量及酶活性的影响. *河南农业大学学报*, 2004, 38(2):207-210.