

# 土壤有机氯脱氯转化的界面交互反应<sup>\*</sup>

陶 亮<sup>1,2,3</sup> 周顺桂<sup>1</sup> 李芳柏<sup>1\*\*</sup>

(1. 广东省生态环境与土壤研究所 广东省农业环境综合治理重点实验室 广州 510650;  
2. 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640; 3. 中国科学院研究生院 北京 100049)

**摘 要** 有机氯杀虫剂、除草剂等难降解有机物是重要的土壤污染物。近年来,有机氯脱氯转化的界面过程已成为土壤环境科学的研究热点。本文综述了土壤有机氯脱氯转化的界面非生物过程、界面生物过程以及界面生物-非生物交互反应过程。界面脱氯转化过程与主要土壤化学过程、土壤根际过程相互关联,该过程中,铁物种循环与铁氧化物的异化还原溶解扮演了重要角色。

**关键词** 有机氯 界面交互反应 非生物脱氯 呼吸脱氯 异化铁还原

**中图分类号**: X131.3; X172; S153 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2009)04-0791-10

## Interactive Reaction of Polychlorinated Compound Dechlorinating Transformation at the Soil Interface

Tao Liang<sup>1,2,3</sup> Zhou Shungui<sup>1</sup> Li Fangbai<sup>1\*\*</sup>

(1. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** Polychlorinated pesticides and herbicides are of important organic pollutants in soils owing to their poor biodegradability. Recently, the interfacial dechlorinating transformation of polychlorinated compounds has attracted a great attention in the field of soil environmental sciences. This paper reviews the abiotic dechlorinating reactions, respiration dechlorinating reactions, and the chemically and microbiologically interactive dechlorinating reactions at the soil interface. The heterogeneous cycles of Fe( )/Fe( ) species, and the dissimilatory reduction of iron oxides play vital roles during interfacial dechlorinating reactions. The mechanisms of chemically and microbiologically interactive reactions are discussed. The interfacial dechlorinating transformation interacts with some important soil chemical processes and plants rhizosphere processes. This paper provides new insight for the study of soil chemically and microbiologically interactive reactions of dechlorinating transformation in China.

**Key words** polychlorinated compounds; interfacial reaction; abiotic dechlorination; respiration dechlorination; dissimilatory reduction of iron oxides

### Contents

1 The abiotic dechlorination of chlorinated organic compounds

1.1 The abiotic dechlorinating transformation of chlorinated organic compounds

1.2 The role of iron species during the abiotic dechlorination of chlorinated organic compounds

收稿: 2008 年 4 月, 收修改稿: 2008 年 8 月

\* 国家自然科学基金项目 (No. 20577007, 40771105, 40601043) 资助

\*\* 通讯联系人 e-mail: cefbli@soil.gd.cn

- 2 The chlororespiration of chlorinated organic compounds and dissimilatory iron reduction
  - 2.1 The chlororespiration of chlorinated organic compounds
  - 2.2 Dissimilatory iron reduction
- 3 Cycles of the iron species in the interfacial interactive reaction
  - 3.1 The mechanism of iron species transformation and cycles
  - 3.2 The interactive mechanisms of dissimilatory reduction of iron oxides and abiotic dechlorination transformation
- 4 The relationship between dechlorination transformation and soil chemical processes
  - 4.1 The redox potential of the usual soil elements
  - 4.2 The relationship between dechlorination transformation and soil rhizosphere processes
- 5 Prospects

土壤是介于生物界与非生物界之间的一个复杂的开放性物质体系。土壤污染已成为一个制约人类社会可持续发展的基本问题,正受到日益广泛的关注,其特点是污染物种类繁多,污染状况日趋严重,尤以有机氯杀虫剂、除草剂等难降解有机物污染特别突出<sup>[1-4]</sup>。近年来,大量的研究<sup>[5-7]</sup>揭示了我国土壤有机氯污染现状不容乐观。有机氯在土壤环境中经历着缓慢的自然转化过程<sup>[8-12]</sup>,包括生物与非生物转化过程。有机氯毒性主要来源于其分子结构上的氯原子,脱除氯原子能显著降低其生物毒性与环境风险,世界各国都在努力研究有机氯脱氯转化的技术。土壤中有机氯的还原脱氯转化过程是一个界面交互反应。

土壤界面交互反应主要研究土壤中生物以及非生物交互反应过程,在分子层面上深化对土壤物理-化学-生物交互反应体系的理解。其主要研究领域包括以下几个方面:(1)土壤矿物-有机物-微生物交互作用对腐殖质以及有机金属矿物复合物形成的作用;(2)土壤微粒与微生物以及生物分子的表面反应;(3)生物及非生物交互过程对土壤微生物种群结构、反应动力学以及活性的影响;(4)生物及非生物交互过程的生态效应,包括土壤微孔结构的形成以及生长,化学及生物组成的生物地球化学转化和传递的时空效应。

Huang 等<sup>[13-33]</sup>关于土壤矿物-有机物-微生物相

互作用的研究引起国际土壤学领域的高度关注,成立了专门的国际性会议组织 ISMOM (Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms)。2006 年举行的 18 届国际土壤学大会的 Soil Properties and Processes Division,增加了土壤界面交互反应专业委员会 (Soil Chemical, Physical and Biological Interfacial Reactions),标志着土壤界面过程已经引起土壤学界的高度关注。如何解析这一复杂体系中有有机氯转化的界面土壤化学过程是土壤科学新的前沿领域。

本文就土壤有机氯脱氯转化的生物与非生物交互反应机理展开讨论。

## 1 有机氯非生物脱氯转化

### 1.1 有机氯的非生物脱氯转化过程

脱氯转化过程<sup>[8]</sup>包括还原脱氯过程、脱氢卤化过程与亲核取代过程。不同的有机氯有着不同的脱氯转化途径<sup>[34-38]</sup>,反应条件也显著影响脱氯转化过程<sup>[39-54]</sup>。天然铁氧化物作为典型的潜在氧化还原剂<sup>[55]</sup>,不仅可以使 Cr( )<sup>[56,57]</sup>、U( )<sup>[58,59]</sup>等重金属发生价态变化而影响其生物毒性和活动性,也可以促进四氯化碳<sup>[61,62]</sup>等有机氯的非生物还原脱氯转化<sup>[60-62]</sup>。铁氧化物界面有机氯脱氯转化过程包括 Fe( )在界面的吸附和界面 Fe( )与有机氯之间的电子转移反应<sup>[63]</sup>两个过程。李芳柏等<sup>[64]</sup>研究了儿种铁氧化物界面上五氯酚的非生物转化,发现加入低分子量的有机酸、Fe( )均能显著促进有机氯的还原脱氯转化,吸附态铁物种对还原脱氯转化起到关键作用。

### 1.2 有机氯脱氯转化过程中铁物种

#### 1.2.1 铁物种的还原电位

土壤中广泛存在各种有机(乙酸、草酸、柠檬酸、EDTA 等)及无机(OH<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等)配体。这些配体能与金属离子发生配位络合作用,生成各种铁物种<sup>[65,66]</sup>,如 FeCl<sup>+</sup>、Fe(acetate)<sup>+</sup>、Fe(oxalate)<sup>2-</sup>等。这些配体与金属离子具有不同的络合常数,因此具有不同的单电子还原电势(one-electron redox potential)。

铁的标准还原电动势为:

$$E_{\text{H,Fe( )/Fe( )}}^{\circ} = - G_{\text{Fe( )/Fe( )}}^{\circ} / F = + 0.77 \text{ V} \quad (1)$$

铁氧化物-配体体系中还原电动势为<sup>[65]</sup>:

$$E_{\text{H}}^{\circ} = + 0.77 - RT / F [\ln (K_{\text{Fe( )L}}) / K_{\text{Fe( )L}}] \quad (2)$$

其中,  $K_{\text{Fe( )L}}$  表示氧化态的铁配体络合平衡常

数,  $K_{Fe(L)}$  表示还原态的铁配体络合平衡常数,  $R$  为普适气体常数,  $T$  为热力学温度,  $F$  为法拉第常数。

Strathmann 等<sup>[65,66]</sup> 研究发现各种形态铁物种的反应活性与其还原电势 ( $E_{HFe(L)/Fe(L)}$ ) 密切相关, 还原电势又由络合平衡常数的比值  $K$  ( $K = K_{Fe(L)}/K_{Fe(L)}$ ) 所决定: (1) 从电化学角度考虑, 当  $K > 1$ ,  $\ln K > 0$ ,  $E_H^0$  减小, 还原电动势降低,  $Fe(L)$  失电子能力增强 (还原性增强); (2) 从化学热力学角度考虑,  $E_H^0$  减小, 反应的  $E$  ( $E = E_{ox} - E_{re}$ ) 增大且大于零,  $G$  ( $G = -nEF$ ) 减小, 反应的自发性增强, 反应更容易进行; (3) 其它金属离子与配体形成配合物, 如果  $K$  ( $K = K_{M(Ox)L}/K_{M(Re)L}$ )  $> 1$ ,  $E_H^0$  降低 (向负电位移动), 反应  $E$  增大,  $G$  减小 (向负值移动), 反应自发性更强, 反应更易于进行。各种形态的铁与不同配体形成络合物具有不同的络合常数, 计算可得相应的  $E_H^0$  值<sup>[65-67]</sup> (见图 1)。

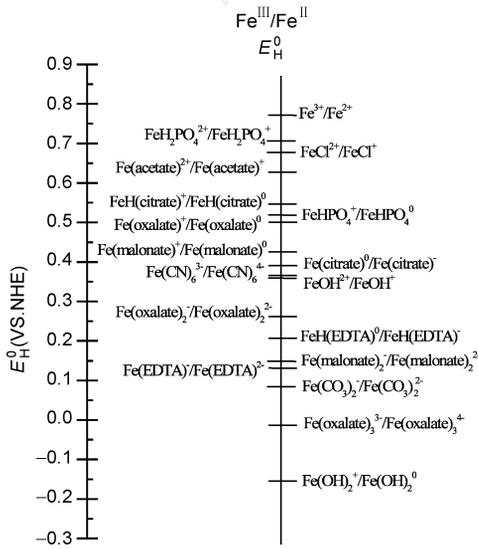


图 1 不同  $Fe(III)/Fe(II)$  还原电对还原电势对比图<sup>[65-67]</sup>

Fig. 1 The list of  $E_H^0$  value for selected  $Fe(III)/Fe(II)$  redox couples<sup>[65-67]</sup>

Silvester 等<sup>[68]</sup> 研究发现  $Fe$  在各种铁氧化物表面吸附主要形成“单齿的  $Fe$  表面络合物”, 在  $pH$  变化的整个范围内, 主要存在的铁形态为  $Fe^{2+}(aq)$ , 还原电动势  $E_H$  主要由  $Fe^{2+}(aq)/Fe(OH)$  决定, 推导得到  $E_H$  与  $pH$  以及  $Fe^{2+}$  的关系式<sup>[68]</sup> ( $f_{Fe^{2+}}$  表示活性吸附  $Fe(L)$  浓度):

$$E_H = E_H^0 - 0.059 \log f_{Fe^{2+}} - 0.177pH \quad (3)$$

综合考虑溶液中  $Fe^{2+}(aq)$  的活性系数以及吸附在铁氧水合物表面的  $Fe$  对反应电动势的影响, 可

进一步推导得 (4) 式:

$$E_H = E_H^0 - 0.059 \log f_{Fe^{2+}} + 0.177 \log f_{H^+} - 0.059 \log [Fe^{2+}] - 0.177pH \quad (4)$$

其中,  $f_{Fe^{2+}}$  和  $f_{H^+}$  分别表示  $Fe^{2+}$  以及  $H^+$  的活性系数。Garrels 等<sup>[69]</sup> 和 Dzombak 等<sup>[70]</sup> 计算得出 (4) 式中  $\log f_{Fe^{2+}} = -0.44$ ,  $\log f_{H^+} = -0.11$ 。

### 1.2.2 还原动力学与铁物种的关系

$Fe(L)$ -草酸体系中还原动力学方程式为:

$$K_{red} = [Fe(L)] \sum_i K_i a_i = [Fe(L)] k_i f_i + [Fe(L)] k_j f_j$$

$K_{red}$  表示总的准一级速率常数,  $[Fe(L)]$  表示体系中总的  $Fe$  浓度,  $[Fe(L)]$  表示体系中游离态的  $Fe$  浓度,  $[Fe(L)]$  表示体系中吸附态的  $Fe$  浓度,  $f_i$  表示体系中各种形态  $Fe$  物种的分数,  $k_i$  表示各种形态的  $Fe$  物种对有机污染物还原反应的相应二级速率常数。

Strathmann 等<sup>[66]</sup> 研究  $Fe(L)$ -草酸体系中铁形态随草酸浓度和  $pH$  的变化规律以及相应的有机物还原动力学方程式, 结果见图 2 和表 1。

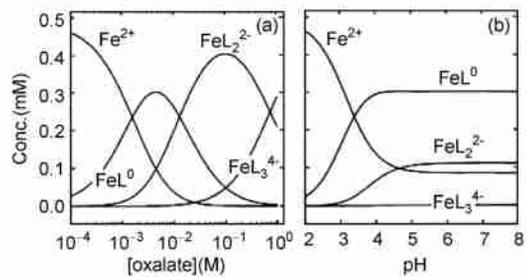


图 2 铁形态与草酸浓度以及  $pH$  的关系 (a:  $pH = 5.6$ ; b: 草酸浓度为  $5 \text{ mmol/L}$ )<sup>[66]</sup>

Fig. 2 The dependence of the concentration distribution of various  $Fe$  speciation on the concentration of oxalate at  $pH = 5.6$  (a) and on  $pH$  values in the presence of  $5 \text{ mmol/L}$  oxalate (b)<sup>[66]</sup>

### 1.2.2 铁物种的氧化还原电位与有机氯非生物脱氯的关系

Strathmann 等<sup>[65,66]</sup> 报道了均相体系中  $Fe(L)$ -配体还原转化 Oxamyl 的化学机理, 揭示了铁物种分布、还原电动势与动力学的关系 (见表 2)。李芳柏等<sup>[64]</sup> 研究五氯酚在铁氧化物界面上非生物脱氯, 加入不同结构的低分子量有机酸 (oxalate, citrate, succinate 和 tartrate), 发现不同结构的有机酸能与铁形成不同络合形式的铁物种, 对还原脱氯转化起到

表 1 不同条件下的有机物还原转化动力学方程<sup>[66]</sup>

Table 1 The kinetic equations of organics reductive transformation under different conditions<sup>[66]</sup>

condition	$K_1$	$K_2$	$K_{red}$
pH = 5.6			
$n_{oxalate} > 1000nFe$	G	J	G+J
$n_{oxalate} < nFe$	A	0	A
$nFe < n_{oxalate} < 10nFe$	A + E	H	A + E + H
$10nFe < n_{oxalate} < 200nFe$	E + F	H + I	E + F + H + I
$200nFe < n_{oxalate} < 1000nFe$	F + G	I + J	F + G + I + J
$n_{oxalate} = 10Fe$			
pH < 2.0	A	0	A
$2.0 < pH < 3.0$	A + E	H	A + E + H
pH > 3.0	A + E + F	H + I	A + E + F + H + I

A:  $k_1[Fe^{2+}]$ ; B:  $k_2[FeOH^+]$ ; C:  $k_3[Fe(OH)_2^0]$ ; D:  $k_4[Fe(OH)_3^-]$ ; E:  $k_5[Fe(C_2O_4)^0]$ ; F:  $k_6[Fe(C_2O_4)_2^-]$ ; G:  $k_7[Fe(C_2O_4)_3^{4-}]$ ; H:  $k_8[Fe(C_2O_4)^0]$ ; I:  $k_9[Fe(C_2O_4)_2^-]$ ; J:  $k_{10}[Fe(C_2O_4)_3^{4-}]$

表 2 不同铁物种及其氧化还原电位<sup>[65,66]</sup>

Table 2 The selected Fe( ) species and one-electron reduction potential for the corresponding Fe /Fe redox couples<sup>[65,66]</sup>

Fe specie	$E_H^0(V \text{ vs NHE})$	OCP *
$Fe^{2+}$	+0.77	0
$FeOH^+$	+0.356	1
$Fe(OH)_2^0$	-0.145	2
$Fe(\text{acetate})^+$	+0.628	1→2
$Fe(\text{oxalate})^0$	+0.503	2
$Fe(\text{oxalate})_2^-$	+0.256	4
$Fe(\text{oxalate})_3^{4-}$	-0.018	6
$Fe(\text{citrate})^-$	+0.391	3
$FeH(\text{citrate})^0$	+0.545	3

\* occupied coordination positions

关键的促进作用。不同铁物种的还原电动势与有机氯非生物脱氯动力学具有一定的正相关关系。

## 2 有机氯呼吸脱氯及异化铁还原

### 2.1 呼吸脱氯

脱氯呼吸(chlororespiration)是一种存在于某些微生物中的厌氧呼吸作用。这一类微生物可以氧化氢气、甲酸、乙酸、丙酮酸等电子供体,并以含氯有机物为末端电子受体,使其还原脱氯<sup>[71]</sup>。研究发现,微生物可以利用还原脱氯反应放出的热能,通过底物水平磷酸化合成 ATP,以获得自身生长所需的能量。研究表明,脱氯呼吸主要发生在细胞膜的呼吸链上。在已纯化的还原脱氯酶中,大部分都含有一种由类咕啉和铁-硫组成的团簇作为辅酶因子<sup>[72]</sup>。具有脱氯呼吸能力的微生物包括: *Desulfomonile tiedjei*<sup>[73]</sup>、*Dehalococcoides ethenogenes*<sup>[74]</sup>、*Desulfitor*

*bacterium dehalogenans*<sup>[75]</sup>、*Dehalobacter restrictus*<sup>[71]</sup> 等严格厌氧菌和 *Enterobacter strain MS-1*、*E. agglomerans*<sup>[76]</sup> 等兼性厌氧菌。其中, *Desulfomonile tiedjei* 是首株被发现具有脱氯呼吸作用的菌株,它可以氧化氢气、甲酸和丙酮酸等电子供体,偶合全氯乙烯、3-氯苯甲酸、五氯酚等的还原脱氯(图 3)<sup>[77]</sup>。脱氯呼吸是自然存在的一种具有产能效率的微生物代谢途径,它不但为人们在生物化学、分子生物学等层面上研究微生物能量代谢开辟了新方向,还为有机氯污染环境治理与修复提供了可开拓的应用前景<sup>[78]</sup>。



图 3 呼吸脱氯机理示意图<sup>[77]</sup>

Fig. 3 The mechanism of chlororespiration<sup>[77]</sup>

### 2.2 异化铁还原

异化铁还原(dissimilatory iron reduction)是指微生物通过呼吸作用将电子转移至细胞外的铁氧化物表面,将  $Fe(III)$  还原成  $Fe(II)$  的过程<sup>[79]</sup>。与同化作用不同的是,异化铁还原过程中的还原产物  $Fe(II)$  积聚于细胞外,不作为细胞成分进入胞内。20 世纪 80 年代起,人们逐渐认识到,  $Fe(III)$  还原是由特定微生物驱动的酶促反应,具有  $Fe(III)$  还原能力的细菌是铁氧化物还原的真正动力<sup>[80]</sup>。近年来的大量研究证明,异化铁还原是自然环境中  $Fe(III)$  还原的主要途径<sup>[81,82]</sup>。异化铁还原反应不仅影响铁的生物地球化学循环,并且参与多种土壤环境过程,包括土壤潜育化过程,营养元素(如 P、K、Ca、Mg 等)与微量元素元素的迁移释放,有机污染物的厌氧降解,金属的还原解毒<sup>[83]</sup> 以及抑制甲烷排放<sup>[84]</sup> 等。异化铁还原反应的本质是呼吸链上的电子传递。铁还原菌可以通过氧化乙酸等电子供体偶联  $Fe(III)$  还原,并从这一过程中贮存生命活动的能量。

自从 Lovley 等<sup>[85]</sup> 首次在淡水沉积物中发现金属还原地杆菌(*Geobacter metallireducens* GS15)以来,人们已经陆续分离到 90 多株铁还原细菌<sup>[80-82,87]</sup>。多种古细菌和真细菌都能在厌氧环境下通过氧化电子供体偶联还原  $Fe(III)$ 。其中地杆菌属(*Geobacter*)和希瓦氏(*Shewanella*)是被研究最广泛的两个属<sup>[84]</sup>。此外还有 *Desulfitobacterium*、*Desulfuromonas*、*Geothrix*、*Pseudomonas* 等属。迄今已发现可作为铁还原菌电

子供体的物质有： $H_2$ ；乙酸、乳酸、苯甲酸等有机酸；苯、甲苯等芳香化合物；氨基酸、糖类及其它有机物。电子受体包括  $Fe( )$ 、 $Mn( )$ 、 $U( )$  等氧化态金属；氢醌、anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) 等腐殖质类似物；硫单质、硫酸盐、亚硫酸盐等含硫物质；硝酸盐；氧气；全氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳等含氯有机物等<sup>[79,84-87]</sup>。1997 年，Krumholz<sup>[88]</sup> 发现 *Desulfurmonas chloroethenica* 可以同时进行  $Fe( )$  还原与脱氯呼吸。如今铁还原菌的直接还原脱氯作用日益受到关注，因为它为有机氯污染的原位修复提供了一条新途径。

厌氧环境中，众多电子受体之间存在着不同程度的竞争。铁还原菌在厌氧环境中可以还原不同形式的  $Fe( )$ ，如  $FeCl_3$ 、焦磷酸铁、柠檬酸铁、氮三乙酸铁、乙二胺四乙酸铁等各种溶解态  $Fe( )$  以及水铁矿、纤铁矿、针铁矿、赤铁矿、磁铁矿等结晶态  $Fe( )$  氧化物。pH、温度、还原体系的热力学性质等因素对还原体系的氧化还原电位有不同程度的影响。在相同反应条件下，不同  $Fe( )$  还原体系的氧化还原电位也有很大的差异<sup>[89]</sup>。当 pH、温度、还原体系等条件相同时，铁还原菌还原速率还受其它因素的影响，如电子供体的种类与浓度、铁还原菌的种类与生物量、电子受体的浓度等<sup>[82]</sup>。此外，高浓度还原产物  $Fe( )$  的存在会抑制反应的进行，而  $Fe( )$  的再生则有利于反应的进行<sup>[90,91]</sup>。铁氧化物的比表面积大小也能影响还原速率，比表面积越大，还原位点越多，能有效提高铁还原菌接触反应的几率<sup>[92-94]</sup>。

实际上，直接脱氯代谢只是异化铁还原条件下还原脱氯过程之一，铁还原菌可以通过强化三价铁的还原提供吸附态  $Fe( )$ ，从而强化化学还原脱氯反应(图 4)。提高铁还原速率是强化还原脱氯的关键。加速铁还原的措施有<sup>[84,85,95-99]</sup>：(1) 增加电子供体数量；(2) 降低土壤溶液  $Fe( )$  的浓度；(3) 提高电子受体的生物可利用性；(4) 提高电子供体的周转率；(5) 提高电子转运效率。 $Fe( )$  微生物还原条件下的还原脱氯研究已成为国际热点研究领域。

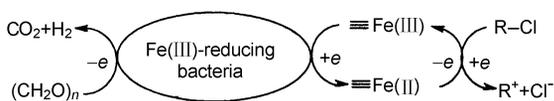


图 4 异化铁还原菌脱氯机理示意图<sup>[77]</sup>

Fig. 4 The mechanism of dechlorination by dissimilatory iron reduction bacteria<sup>[77]</sup>

### 3 界面交互反应体系中铁物种的循环

#### 3.1 铁物种的转化与循环机理

有机氯还原脱氯转化中铁物种循环转化机理见图 5、6<sup>[64]</sup>。在有机酸的配位作用下，铁氧水合物发生还原溶解作用形成吸附态的  $-Fe L_x^{2-nx}$  络合物，与有机氯发生电子转移作用，有机氯发生还原脱氯过程，吸附态铁物种失电子形成  $-Fe L_x^{3-nx}$  络合物，能被重新还原为活性  $-Fe L_x^{2-nx}$  络合物或发生沉淀作用生成新的铁氧化物，形成循环过程(见图 5)。厌氧条件下，铁氧水合物发生还原溶解作

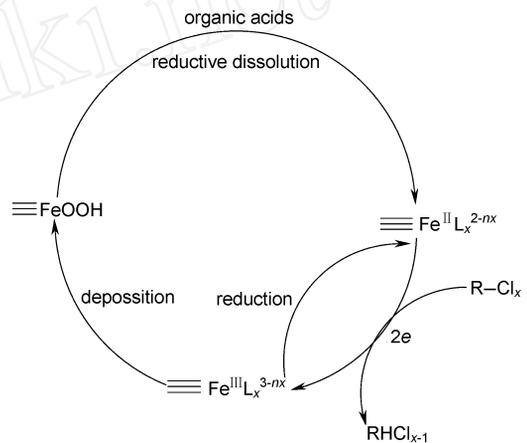


图 5 铁氧化物-有机酸配体作用下界面有机氯还原脱氯机理示意图<sup>[64]</sup>

Fig. 5 The mechanism of reductive transformation of organochlorine pollutants in the presence of iron oxides-carboxylate complexes<sup>[64]</sup>

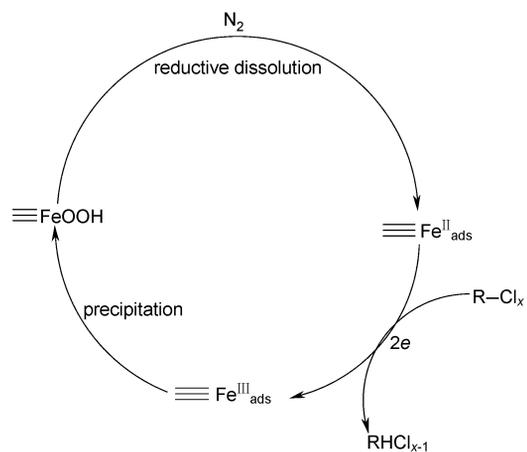


图 6 铁氧化物界面还原脱氯机理示意图<sup>[64]</sup>

Fig. 6 The mechanism of reductive transformation of organochlorine pollutants in the interface of iron oxides and water<sup>[64]</sup>

用,在铁氧化物界面上形成吸附态的  $-\text{Fe}_{\text{ads}}$ ,与有机氯发生电子转移作用,有机氯发生还原脱氯过程,吸附态的  $-\text{Fe}_{\text{ads}}$  失电子后形成  $-\text{Fe}_{\text{ads}}$ ,发生凝聚作用生成新的铁氧化物,形成循环过程(见图 6)。

### 3.2 铁氧化物的异化还原溶解与化学脱氯过程耦合

铁还原菌在厌氧条件下,利用  $\text{Fe}(\text{II})$  作为呼吸链末端电子受体,实现电子在呼吸链上的传递,形成跨膜的质子浓度电势梯度,进而转化为其代谢所需的能量<sup>[100]</sup>。铁氧化物与铁还原菌互相作用分为 3 种不同的机制:直接接触还原、溶铁螯合剂促溶还原与电子穿梭载体间接还原。(1)直接接触还原机制的直接电子受体是铁氧化物。由于  $\text{Fe}(\text{II})$  微生物还原反应的本质是呼吸链上的电子传递过程,因此铁氧化物与铁还原菌直接接触是电子传递发生的基础,研究表明铁还原菌的存在能明显促进铁氧化物的溶解还原<sup>[90,101]</sup>。然而,自然环境中  $\text{Fe}(\text{II})$  通常以难溶性铁氧化物形式存在,使其电子传递过程受抑制,铁还原速率不高。(2)溶铁螯合剂促溶还原机制的直接电子受体是螯合态的  $\text{Fe}(\text{II})$ 。溶铁螯合剂与铁还原菌相比,前者与铁氧化物直接接触的几率远高于后者;而可溶性  $\text{Fe}(\text{II})$  与难溶性铁氧化物相比,前者与铁还原菌直接接触的几率也大大超过后者。因此溶铁螯合剂的使用一方面可增加反应体系中生物可利用  $\text{Fe}(\text{II})$  的浓度,另一方面还可以提高  $\text{Fe}(\text{II})$  与铁还原菌直接接触的几率,进而提高铁还原的速率<sup>[102,103]</sup>。(3)电子穿梭载体介导还原机制的直接电子受体是电子穿梭载体。自然环境中广泛存在的腐殖质和植物根系分泌物都是具有电子穿梭功能的物质。与难溶性铁氧化物相比,腐殖质、植物根系分泌物与铁还原菌直接接触的几率高;与铁还原菌相比,它们与铁氧化物直接接触的几率大。在铁氧化物与铁还原菌无法直接接触的情况下,电子穿梭载体可起媒介作用,间接把铁还原菌呼吸链上产生的电子传递到铁氧化物表面<sup>[89,104]</sup>。

异化铁还原微生物活跃于铁氧化物界面,能溶解并还原  $\text{Fe}(\text{III})$ ,其还原产物  $\text{Fe}(\text{II})$  大部分以吸附态形式存在于矿物表面。在厌氧环境中,生物源  $\text{Fe}(\text{II})$  具有极强的还原活性,把电子传递给有机氯使之还原脱氯。铁还原菌可以通过提供吸附态  $\text{Fe}(\text{II})$ ,间接强化非生物还原脱氯反应,即微生物-化学耦合机制。周顺桂等<sup>[105]</sup>研究了腐殖质呼吸作用的生态学意义,提出腐殖质呼吸介导的  $\text{Fe}(\text{II})$  有机氯还原机制<sup>[85,106,107]</sup>。厌氧条件下,铁还原菌的存

在能够有效促进吸附态  $\text{Fe}(\text{II})$  的生成,从而间接促进铁氧化物界面有机氯的还原脱氯。这是一个微生物-化学耦合过程,如图 7 所示。具体过程为:铁还原菌在呼吸作用中氧化电子供体,将电子传递给吸附态的  $\text{Fe}(\text{III})$ ,吸附态的  $\text{Fe}(\text{III})$  得到电子被还原成吸附态的  $\text{Fe}(\text{II})$ ,完成异化铁还原过程;吸附态的  $\text{Fe}(\text{II})$  将电子传递给有机污染物,同时自身失电子后又转化为吸附态的  $\text{Fe}(\text{III})$ ,有机污染物得到电子脱去一个氯完成化学脱氯过程。通过电子传递异化铁还原与化学脱氯这两个过程形成循环体系,从而实现了铁氧化物界面有机氯还原脱氯的微生物-化学耦合机制。 $\text{Fe}(\text{II})$  微生物还原过程为两者提供了一个联系的“纽带”:一方面,它可以利用有机氯为电子受体直接还原脱氯;另一方面,它可为化学还原脱氯机制提供  $\text{Fe}(\text{II})$ 。该耦合机制可以说明以下几个问题:(1)吸附态的  $\text{Fe}(\text{II})$ -有机酸(腐殖质)配体是界面有机氯脱氯转化的活性物种;(2)铁还原菌胞外呼吸是界面有机氯脱氯转化的内在动力;(3)腐殖质作为铁还原菌与铁氧化物间的电子穿梭体,能加速铁氧化物的还原溶解,促使活性吸附态铁物种的生成;(4)铁氧化物还原、腐殖酸还原、有机氯脱氯 3 个过程相互联系、相互促进,耦合介导机制的电子传递途径可能为铁还原菌-腐殖质-铁物种-有机氯。

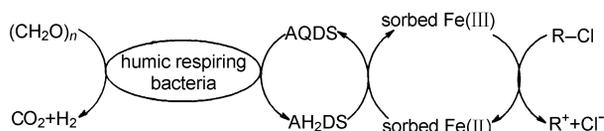


图 7 铁氧化物界面有机氯还原脱氯的微生物-化学耦合机制假说<sup>[105]</sup>

Fig. 7 The interactive mechanisms of chemical and microbial interfacial reaction of dechlorination transformation<sup>[105]</sup>

## 4 脱氯转化过程与主要土壤化学过程的关联

### 4.1 土壤中常见元素的还原电动势

土壤中常见元素(P、S、N、C)具有不同的还原电动势( $E_h$ )、 $pe$  ( $pe = \log K_{\text{eq}} + [\log (\text{Fe}^{3+}) / (\text{Fe}^{2+})]$ )以及  $\log K_{\text{eq}}$  ( $K_{\text{eq}} = [(\text{Fe}^{2+}) / (\text{Fe}^{3+}) (\text{e}^-)]$ )<sup>[67,108,109]</sup>,对比不同条件下土壤环境中的还原电动势,能够间接表征环境参数改变导致的还原能力的差异(图 8—10)<sup>[67]</sup>。一般条件下,土壤中还原电势<sup>[108]</sup>在强氧化条件下最大值可以达到 800mV,在强还原条件下最低可以达到 -500mV。土壤中常见元素在还原反应中具有以下规律:(1)磷酸根与二价铁配位,还原电

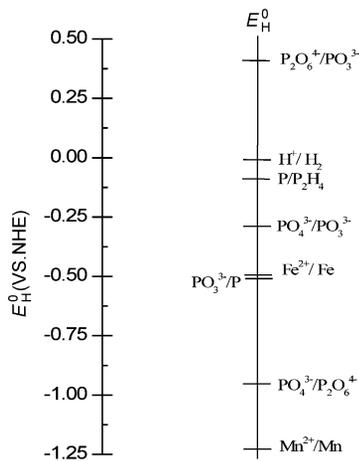


图 8 土壤溶液中不同磷电对还原电势对比图<sup>[67]</sup>

Fig. 8 The list of  $E_H^0$  value for selected phosphorus redox couples in soil solution<sup>[67]</sup>

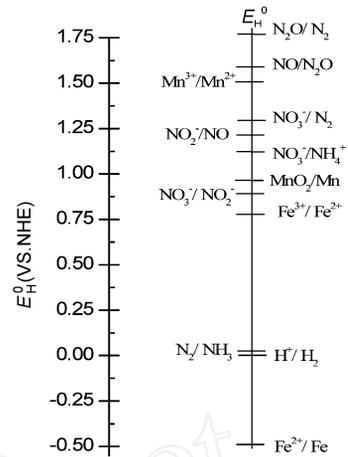


图 10 土壤溶液中不同氮电对还原电势对比图<sup>[67]</sup>

Fig. 10 The list of  $E_H^0$  value for selected nitrogen redox couples in soil solution<sup>[67]</sup>

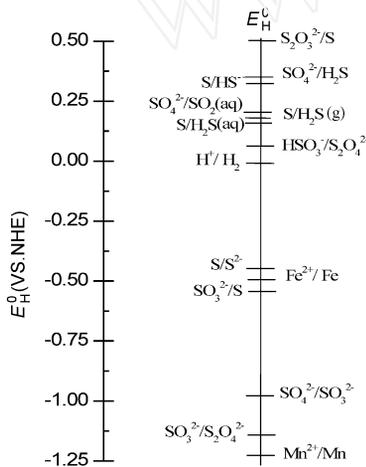


图 9 土壤溶液中不同硫电对还原电势对比图<sup>[67]</sup>

Fig. 9 The list of  $E_H^0$  value for selected sulphur redox couples in soil solution<sup>[67]</sup>

位降低,磷酸根显著影响铁物种的溶解-沉淀平衡。(2) 硫元素的价态复杂,硫的许多还原反应电位低于铁的标准还原电位,硫物种可能促进铁物种的还原,从而促进还原脱氯的发生。(3) 氮元素的价态较复杂,氮氧化物的还原反应的电位高于铁的标准还原电位,氮物种可能阻碍铁物种的还原,从而阻碍还原脱氯的发生。(4) 低分子量有机酸、腐殖酸、碳酸根能与二价铁发生配位作用,还原反应电位降低,促进界面有机氯的还原脱氯。总的来说,土壤中各种常见金属元素在土壤溶液中的氧化还原次序可简要表示如图 11<sup>[110]</sup>,铜离子的还原电位较低,可能促进界面有机氯的还原脱氯;砷酸根、铬酸根的还原电位较高,阻碍界面有机氯的还原脱氯。这些化学过

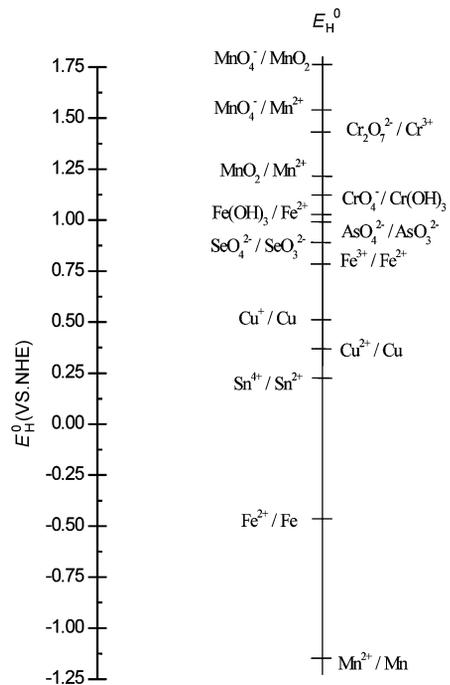


图 11 土壤溶液中不同还原电对的还原电势对比图 (pH = 7)<sup>[110]</sup>

Fig. 11 The list of  $E_H^0$  value for selected redox couples in soil solution at pH = 7<sup>[110]</sup>

程与各种生物、化学过程相互交错,互相耦合,在土壤环境中既相互联系又相互影响。区分各种交互体系的耦合机制及其影响因素将是今后界面交互反应体系研究的重点内容之一。

#### 4.2 与植物根际过程的关联

低分子量有机酸是土壤中广泛存在的一类非常活泼的物质,主要来源于动植物残体的分解、植物根

系的分泌和土壤微生物的代谢活动,可参与土壤中许多重要的化学过程,是土壤界面交互体系中一个重要的组成部分。植物根系分泌物能够促进铁氧化物的还原性溶解,提高微生物的活性、促进微生物参与铁的地球化学循环、参与电子转移过程。Jones<sup>[111]</sup>研究植物根系土壤环境中各种低分子量有机酸及对还原反应的影响,发现植物根系分泌大量低分子量有机酸可与土壤铁氧化物相互作用,发生还原溶解,生成还原性铁离子、吸附态铁、络合态铁,对脱氯等还原反应具有明显的影响。根系分泌物显著影响铁氧化物界面的化学反应过程,这种影响与根系分泌物种类浓度、铁氧化物形态密切相关<sup>[51,52,54,112]</sup>。李芳柏等<sup>[95]</sup>综述了红壤胶体界面有机氯的非生物转化过程及其影响因素以及异化铁还原作用下的有机氯转化过程,为南方红壤地区有机氯污染物治理提供了有价值的指导。

## 5 研究展望

土壤界面重金属、有机氯、硝基苯等可还原性毒害物的脱毒转化过程均为界面交互反应过程,已经成为一个新兴的土壤环境化学的热点问题,具有重要的理论意义,在土壤污染修复与控制技术方面具有重要的实际应用价值。界面有机氯脱氯转化的关键物种是吸附态的还原性铁物种,呼吸脱氯能产生电子并使之在呼吸链上进行有效地传递。当铁氧化物发生异化还原溶解并使得有机氯污染物发生化学脱氯反应时,就实现了铁氧化物的异化还原溶解与化学脱氯过程的交互反应;同样,自然界铁、锰、硫、氮、碳等元素循环的过程也能与以上过程发生各种各样的交互反应过程。

目前,这一研究还处于起步阶段,今后应关注的重点在于:(1)与重金属、硝基苯类的还原脱毒转化相比,界面有机氯的脱氯转化过程较复杂、速度较慢。土壤中广泛存在的有机氯农药多为具有苯环、杂环的多氯代有机物。与多氯代烷烃类相比,含苯环的多氯代有机物的脱氯转化反应势垒高、速度慢、过程复杂。(2)土壤界面有机氯脱氯转化主要存在生物脱氯与非生物脱氯两种机制。非生物脱氯是一个化学脱氯过程,取决于高活性还原基团的还原活性,如吸附态  $\text{Fe}(\text{II})$  物种。生物脱氯指微生物以有机氯为末端电子受体,脱除氯原子,又称脱氯呼吸。非生物脱氯研究证实了界面脱氯转化的活性物种是  $\text{Fe}(\text{II})$ ,但难以解释还原驱动力的来源。生物脱氯转化的内在动力是铁还原菌胞外呼吸,但在

脱氯细菌种类有限的情况下难以解释脱氯转化的普遍性。因此,铁还原菌-腐殖质-土壤矿物交互反应体系中毒害污染物的脱毒转化过程及其电子转化途径研究将是土壤环境化学一个新的研究方向。(3)不同区域土壤地球化学过程具有特殊性,土壤界面交互反应结合土壤区域地球化学过程的研究值得关注。(4)开发加速界面毒害污染物转化与降解的新技术与新方法,将界面交互反应原理应用于土壤污染控制与修复技术领域。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 李庆远(Li Q K). 中国红壤(China Red Soil). 北京: 科学出版社(Beijing: Science Press), 1983
- [ 2 ] 赵其国(Zhao Q G). 中国东部红壤地区土壤退化的时空变化、机理及调控(Mechanism, Temporal-Spatial Changes and Controlling Countermeasures of Soil Degradation in Hilly Red Soil Region of Southeastern China). 北京: 科学出版社(Beijing: Science Press), 2002
- [ 3 ] Ngabe B, Bildeman T F, Falconer R L. Environ. Sci. Technol., 1993, 27 (9): 1930—1933
- [ 4 ] 黄俊(Huang J), 余刚(Yu G), 钱易(Qian Y). 环境保护(Environmental Protection), 2001, 11: 3—6
- [ 5 ] 章海波(Zhang H B), 骆永明(Luo Y M), 滕应(Teng Y)等. 土壤(Soils), 2006, 38 (5): 547—551
- [ 6 ] 刘明阳(Liu M Y), 刘建华(Liu J H), 张馥(Zhang F)等. 环境科学与技术(Environmental Science and Technology), 2004, 27 (3): 108—110
- [ 7 ] Wong M H, Leung A O W, Chan J K Y, et al. Chemosphere, 2005, 60 (6): 740—752
- [ 8 ] Vogel T M, Criddle C S, McCarty P L. Environ. Sci. Technol., 1987, 21 (8): 722—736
- [ 9 ] Lee W, Batchelor B. Environ. Sci. Technol., 2003, 37 (3): 535—541
- [ 10 ] He J, Ma W H, Song W J, et al. Water research, 2005, 39 (1): 119—128
- [ 11 ] Hooker P D, Klabunde K J. Environ. Sci. Technol., 1994, 28 (7): 1243—1247
- [ 12 ] Krieger-Kling M R, Reinhard M. Environ. Sci. Technol., 1994, 28 (4): 692—700
- [ 13 ] Huang P M, Bollag J M. Structure and Surface Reactions of Soil Particles, 1998, 4: 3—39
- [ 14 ] Farrell R E, Huang P M, Germida J J. Applied Organometallic Chemistry, 1998, 12 (8/9): 613—620
- [ 15 ] Krishnamurti G S R, Violante A, Huang P M. Clay Minerals, 1998, 33 (2): 205—212
- [ 16 ] Krishnamurti G S R, Wang M K, Huang P M. Clays and Clay Minerals, 1999, 47 (5): 658—663
- [ 17 ] Naidja A, Huang P M. Analyst, 1999, 124 (3): 343—347
- [ 18 ] Naidja A, Huang P M, Bollag J M. J. Environ. Qual., 2000, 29: 677—691

- [19] Jokic A, Zimpel Z, Huang P M, et al. *Sar and Qsar in Environmental Research*, 2001, 12 (3) : 297—307
- [20] Jokic A, Frenkel A I, Huang P M, et al. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28 (20) : 3899—3902
- [21] Liu C, Huang P M. *Geoderma*, 2001, 102: 1—25
- [22] Liu C, Frenkel A I, Huang P M, et al. *Can. J. Soil Sci.*, 2001, 81: 337—348
- [23] Naidja A, Huang P M, Anderson D W, et al. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56 (3) : 318—324
- [24] Naidja A, Liu C, Huang P M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251: 46—56
- [25] Naidja A, Huang P M. *Surface Science*, 2002, 506: L243—L249
- [26] Liu C, Huang P M. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 295—305
- [27] Liu C, Huang P M. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (5) : 1045—1054
- [28] Jokic A, Schulten H R, Huang P M, et al. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31 (5) : 5502—5502
- [29] Krishnamurti G S R, Wang M K, Huang P M. *Clays and Clay Minerals*, 2004, 52 (6) : 734—741
- [30] Jokic A, Wang M C, Huang P M, et al. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 747—762
- [31] Yu G, Saha U K, Huang P M, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (20) : 5134—5145
- [32] Saha U K, Kozak L M, Huang P M. *Clays and Clay Minerals*, 2007, 55 (1) : 71—88
- [33] Yu G, Saha U K, Huang P M, et al. *Clays and Clay Minerals*, 2007, 55 (4) : 369—379
- [34] Liu X M, Peng P A, Huang W L, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (9) : 1822—1828
- [35] Huang W L, Wang Z Y, Fennell D E, Peng P A. 231st of American Chemical Society National Meeting. Atlanta: GA. 2006
- [36] Ukisu Y, Miyadera T. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40: 141—149
- [37] Fennell D E, Nijenhuis I, Wilson S H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (7) : 2075—2081
- [38] Bunge M, Adrian L, Kraus A, et al. *Nature*, 2003, 421: 357—360
- [39] Elsner M, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (3) : 799—807
- [40] Audrieux C P, Gallardo I, Saveant J M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108 (4) : 638—647
- [41] McCormick M L, Adriaens P. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (4) : 1045—1053
- [42] Lee W, Batchelor B. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (23) : 5147—5154
- [43] Lee W, Batchelor B. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (24) : 5348—5354
- [44] Hoon Y J, Kim F H. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (20) : 4650—4655
- [45] Nzemung V A, Castillo R M, Gates W P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (11) : 2244—2251
- [46] Maitheepala R A, Doong R. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (11) : 4082—4090
- [47] Bakal A, Espenson J H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108 (4) : 713—719
- [48] O'Loughlin E J, Kemmer K M, Burris D R. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (13) : 2905—2912
- [49] Dasgupta J, Tyryshkin A M, Kozlov Y N, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (10) : 5099—5111
- [50] Hyun S, Lee L S. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (8) : 2522—2528
- [51] Liu C S, Li F B, Li X M, et al. *J. Mbl. Catal. A: Chem.*, 2006, 252 (1) : 40—48
- [52] Lei J, Liu C S, Li F B, et al. *J. Harzar. Mater.*, 2006, 137 (2) : 1016—1024
- [53] Hislop K A, Bolton J R. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (18) : 3119—3126
- [54] Balmer M E, Sulzberger B. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (14) : 2418—2424
- [55] Fredrickson J K, Zachara J M, Kennedy D W, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62 (19/20) : 3239—3257
- [56] Buerge I J, Hug S J. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (23) : 4285—4291
- [57] Buerge I J, Hug S J. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32 (14) : 2092—2099
- [58] Jeon B H, Dempsey B A, Burgos W D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (15) : 5642—5649
- [59] Liger E, Charlet L. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (19/20) : 2939—2955
- [60] Maitheepala R A, Doong R A. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (1) : 260—268
- [61] Elsner M, Haderlein S B, Kellerhals T, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (7) : 2058—2066
- [62] Jeon B Y, Dempsey B A, Burgos W M. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (15) : 3309—3315
- [63] Amnette J E, Workman D J, Kennedy D W, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34 (21) : 4606—4613
- [64] Li F B, Wang X G, Li Y T, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321 (2) : 332—341
- [65] Strathmann T J, Stone A T. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (4) : 653—661
- [66] Strathmann T J, Stone A T. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (23) : 5172—5183
- [67] John A D. *Lange's Handbook of Chemistry*, (15th ed). 北京: 科学出版社 (Beijing: Science Press), 2003. 8. 121—8. 138
- [68] Silvester E, Charlet L, Tournassat C, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (20) : 4801—4815
- [69] Garrels R M, Christ C L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. San Francisco: Freeman, Cooper. 1965
- [70] Dzombak D A, Morel F M M. *Surface Complexation Modeling*. Wiley. 1990
- [71] Holliger C, Hahn D, Harmsen H, et al. *Arch. Microbiol.*, 1998, 169 (4) : 313—321
- [72] Holliger C, Wöhlfarth G, Diekert G. *FEMS Microbiology Reviews*, 1998, 22 (5) : 383—398

- [73] Mohn W W, Tiedje J M. *Arc. Microbiol.*, 1991, 157 (1): 1—6
- [74] Maymo-Gatell X, Chien Y T, Gossett J M, Zinder S H. *Science*, 1997, 276: 1568—1571
- [75] Utkin I, Woese C, Wiegel J. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 1994, 44: 612—619
- [76] Sharma P K, McCarty P L. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1996, 62: 761—765
- [77] Li X M, Zhou S G, Li F B, et al. *J. Appl. Microbiol.*, 2009, 106: 130—139
- [78] Lee M D, Odom J M, Buchanan R J. *Annu. Rev. Microbiol.*, 1998, 52: 423—452
- [79] Lovley D R, Holmes D E, Nevin K P. *Adv. Microbiol. Physiol.*, 2004, 49: 219—286
- [80] Lovley D R. *Microbiological Reviews*, 1991, 55(2): 259—287
- [81] Fredrickson J K, Gorby Y A. *Curr. Opin. Biotech.*, 1996, 7 (3): 287—294
- [82] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. *Nature*, 1996, 382: 445—448
- [83] Gu B H, Chen J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (19): 3575—3582
- [84] Picardal F W, Arnold R G, Couch H, Little A M, Smith M E. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1993, 59: 3763—3770
- [85] Lovley D R, Phillips E J P. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1988, 54 (6): 1472—1480
- [86] Sung Y, Ritalahti K M, Sanford R A, et al. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, 69: 2964—2974
- [87] Lovley D R. *FEMS Microbiology Reviews*, 1997, 20 (3/4): 305—313
- [88] Krumholz L R. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 1997, 47: 1262—1263
- [89] Lovley D R, Fraga J L, Blunt-Harris E L, et al. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 1998, 26 (3): 152—157
- [90] Royer R A, Dempsey B A, Jeon B H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (1): 187—193
- [91] Roden E E. *Geomicrobiol. J.*, 2002, 19: 209—251
- [92] Liu C, Kota S, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35 (12): 2482—2490
- [93] Roden E E. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (7): 1319—1324
- [94] Roden E E, Zachara J M. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30 (5): 1618—1628
- [95] 李芳柏(Li F B), 王旭刚(Wang X G), 周顺桂(Zhou S G)等. *生态环境(Ecology and Environment)*, 2006, 15(5): 1343—1351
- [96] Liesack W, Schnell S, Revsbech N P. *FEMS Microbiology Reviews*, 2000, 24 (5): 625—645
- [97] Ratering S, Schnell S. *Biogeochemistry*, 2000, 48 (3): 341—365
- [98] Royer R A, Burgos W, Fisher A, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (13): 2897—2904
- [99] He Q, Sanford R A. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2003, 69: 2712—2718
- [100] 洪义国(Hong Y G), 许玫英(Xu M Y), 郭俊(Guo J)等. *微生物学报(Acta Microbiologica Sinica)*, 2005, 45(4): 653—656
- [101] Gasauer S, Weidler P G, Langley S, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (7): 1277—1288
- [102] Scott D T, Mcknight D M, Blunt-Harris E L, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32 (19): 2984—2989
- [103] Doong R, Schink B. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (13): 2939—2945
- [104] Royer R A, Burgos W D, Fisher A S, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (9): 1939—1946
- [105] 武春媛(Wu C Y), 李芳柏(Li F B), 周顺桂(Zhou S G). *生态学报(Acta Ecologica Sinica)*, 2009, 29(3): 1535—1542
- [106] 郭圣荣译(translated by Guo S R). *生物高分子(Biopolymers)*. 北京: 化学工业出版社(Beijing: Chemical Industry Press), 2004
- [107] Lovely D R, Blunt-Harris E L. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65: 4252—4254
- [108] Evangelou V P. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications*. Wiley, 1998
- [109] Von Lutzow M, Kogel-Knabner I, Ekschmitt K, et al. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57: 426—445
- [110] Murray B M. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, 1994
- [111] Jones D L. *Plant Soil*, 1998, 205 (1): 25—44
- [112] Li F B, Chen J J, Liu C S, et al. *Biol. Fertil. Soils*, 2006, 42 (5): 409—417