

纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系对 2,4-D 和阿特拉津降解的研究

王伟萍, 司友斌, 方国东, 汪 玉

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘 要:采用纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解溶液中 2,4-D 和阿特拉津,考察了不同 2,4-D 和阿特拉津初始浓度、微生物接种量、纳米 Fe_3O_4 投加量、溶液 pH 值等对降解效果的影响。结果表明,纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系对 2,4-D 和阿特拉津的降解率显著高于纳米 Fe_3O_4 和微生物单一体系;2,4-D 和阿特拉津初始浓度在 $0\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、微生物接种量在 $0\sim 12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、纳米 Fe_3O_4 的投加量在 $0\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,2,4-D 和阿特拉津的降解率随其初始浓度、微生物接种量和纳米 Fe_3O_4 投加量的增大而增加。溶液 pH 3.0 左右、2,4-D 和阿特拉津初始浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、微生物接种量 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、纳米 Fe_3O_4 投加量 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是反应的最佳条件,此实验条件下反应 7 d,2,4-D 和阿特拉津的残留率分别降低至 35.7%和 54.0%。

关键词:纳米 Fe_3O_4 ;微生物;2,4-D;阿特拉津;联合降解

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)02-0375-06

Degradation of 2,4-D and Atrazine by Nanoscale Fe_3O_4 and Microorganism Integrated Treatment System

WANG Wei-ping, SI You-bin, FANG Guo-dong, WANG Yu

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract:The degradation of 2,4-D and atrazine in solution with a combination of nanoscale Fe_3O_4 and microorganism were studied. The influences of initial concentration of 2,4-D and atrazine, microbial inoculation amount, the dosage of nanoscale Fe_3O_4 and solution pH value were investigated using batch experiments. The results showed that the degradation rates of 2,4-D and atrazine increased with increases the initial concentration of 2,4-D and atrazine from 0 to $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and increases the microbial inoculation amount from 0 to $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, as well as increases the dosage of nanoscale Fe_3O_4 from 0 to $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The optimum reaction conditions for 2,4-D and atrazine removal were as follows: pH 3.0 of the solution, the initial concentration $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of 2,4-D and atrazine, the inoculation amount $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of microorganism, and the dosage $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of nanoscale Fe_3O_4 . After the reaction time of 7 days in this condition, the residual rates of 2,4-D and atrazine were reduced to 35.7% and 54.0%. As a result, a combination of nanoscale Fe_3O_4 and microorganism could accelerate the dechlorination of 2,4-D and atrazine compared to the individual use. It suggested that there were significant synergistic effects between nanoscale Fe_3O_4 and microorganism for the degradation of 2,4-D and atrazine.

Keywords:nanoscale Fe_3O_4 ; microorganism; 2,4-D; atrazine; combination degradation

2,4-D (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, 亦称 2,4-二氯苯氧乙酸)和阿特拉津(atrazine,简称 AT)是应用广泛、上市较早的有机氯除草剂,其化学结构

如图 1。2,4-D 是一种针对阔叶植物的苯氧羧酸类除草剂,1944 年美国农业部报道了 2,4-D 的杀草效果,后因其用量少、成本低而一直是世界主要除草剂品种之一。2,4-D 纯品为白色晶体,微溶于水,易溶于甲醇、丙酮等有机溶剂,在水中的溶解度为 $620\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pKa}=2.6^{[1]}$ 。阿特拉津是一种三氮苯类除草剂,主要用于玉米、高粱、甘蔗、果树、苗圃等杂草的防除。2,4-D 和阿特拉津分子结构稳定,难以降解,长期暴露在 2,4-D 和阿特拉津污染的环境中,势必对生物繁衍及

收稿日期:2009-09-20

基金项目:国家 863 计划(2006AA06Z356);国家 973 计划(2007CB936604);
国家自然科学基金(40971182);安徽省科技攻关计划
(07010302212);安徽省人才开发资金(2007Z014)

作者简介:王伟萍(1983—),女,安徽淮南人,在读硕士生,主要从事环境
污染防治的研究。E-mail:wangweiping1217@yahoo.com.cn

通讯作者:司友斌 E-mail:ybsi2002@yahoo.com.cn

人体健康产生不良的影响^[2-3]。

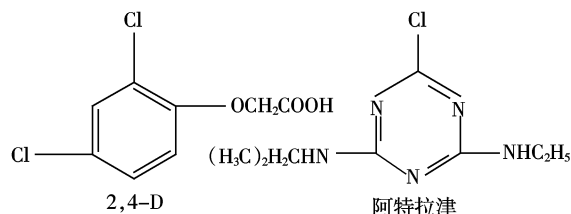


图 1 2,4-D 和阿特拉津的化学结构

Figure 1 The chemical structure of 2,4-D and atrazine

2,4-D 和阿特拉津在环境中持留期长、降解缓慢,传统处理方法有化学氧化法、物理吸附法和微生物降解法。化学氧化法所需要的能量高,处理的成本也较高;物理吸附法只能将污染物从一种介质转移到另一种介质,不能从根本上消除其污染;微生物法是目前应用比较普遍的一种方法,由于 2,4-D 苯环和阿特拉津杂环上的氯原子是吸电子基团,降低了环上的电子密度,使环更加稳定,微生物降解就比较困难。

近年来,零价金属可以用于还原降解有机氯化物已被证实,零价铁因为其价格低和环境友好是最常用的还原剂之一,纳米零价铁颗粒合成技术的发展极大地推动了其在环境修复中的应用,纳米零价铁具有高比表面积和化学反应活性等特点^[4-6]。纳米 Fe_3O_4 同样具备纳米零价铁所拥有的高比表面积和化学活性以及环境友好等特点。

有机氯化物难被微生物降解,其对微生物存在毒性主要是氯原子,通过化学脱氯的有机氯化物更容易被微生物降解,因此,将化学脱氯和微生物降解结合起来能够大大提高有机氯农药的降解率。研究表明,纳米 Fe_3O_4 对有机氯的脱氯过程是个电子传递和氢气产生的过程,通过电子催化对微生物的代谢过程产生影响,纳米 Fe_3O_4 通过还原产生铁离子为微生物代谢提供营养^[7-8]。Lee 等^[9]研究表明,零价铁与厌氧菌 *desulfotobacterium.sp* strain Y-51 协同降解土壤中四氯乙烯,协同作用可以有效修复四氯乙烯污染的土壤;Paknikar 等^[10]利用纳米 FeS 联合微生物处理水中持久性有机氯农药林丹,研究表明,二价铁与微生物有着良好的兼容性,铁元素的存在能够促进微生物的生长, FeS 与微生物协同更能有效地降解林丹,且协同降解的效果远大于微生物或 FeS 的单独降解作用;Lampron 等^[11]研究报道 Fe^0 厌氧条件下产 H_2 为微生物持续提供还原脱氯必需的电子供体,加快了还原脱氯速率。

本文采用纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系对 2,4-D 和阿特拉津降解,考察不同 2,4-D 和阿特拉津初始浓度、微生物接种量、纳米 Fe_3O_4 的投加量和溶液 pH 条件对 2,4-D 和阿特拉津降解率的影响。

1 材料和方法

1.1 药品和试剂

2,4-D 购自 SIGMA-ALDRICH 公司,纯度 > 99.9%;阿特拉津由安徽省化工研究院提供,纯度 > 95%。

纳米 Fe_3O_4 由南京工业大学合成,空间立体尖晶结构,粒径 10~20 nm,表面积 $(37.5 \pm 0.58) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

高效液相色谱(HPLC)所用甲醇为色谱纯,其他试剂都为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 菌种及菌种的鉴定结果

菌种通过富集培养的方法从浙江中山化工厂的蓄水池污泥中分离出一株降解阿特拉津的菌株。该菌株能以阿特拉津为唯一碳氮源生长,其在阿特拉津浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的无机盐培养基平板上有以下特征:幼龄培养细胞为杆状,单个,成队连成链状,菌落小,浅红色,圆形,无渗出物,无光泽,表面光滑,边缘规则,半透明,革兰氏染色阴性。菌株生长的最佳 pH 值为 7.0~8.0,最适生长温度是 20~30 $^{\circ}\text{C}$ 之间,48 h 达到对数生长期。16S rDNA 鉴定结果表明,该菌株的 16S rDNA 基因序列与 GenBank 中 *Ochrobactrum* 菌株的 16S rDNA 基因有 100% 的类似性,结合形态及生理生化鉴定结果,被鉴定为 *Ochrobactrum sp.*^[12]。

1.2.2 纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系对 2,4-D 和阿特拉津的降解

将 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 纳米 Fe_3O_4 和 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 微生物加入到 150 mL 三角瓶中,分别加入 50 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,4-D 和阿特拉津水溶液,调节 pH 至 3.0(用盐酸或氢氧化钠调节),加塞后放入摇床振荡培养,控制温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 、转速 $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,不同时间取样(0、1、2、3、4、5、7 d),将所取样品以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取上清液 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,HPLC 测定 2,4-D 和阿特拉津的浓度。

不同 2,4-D 和阿特拉津初始浓度、微生物接种量、纳米 Fe_3O_4 投加量和溶液 pH 影响实验,操作条件同上。

1.3 HPLC 测定方法与数据处理

采用 Agilent 1100 型高效液相色谱仪,配可变波

长紫外检测器和 HP 化学工作站。色谱条件为: C18 Hypersil ODS 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相为甲醇/磷酸溶液=80/20(V/V), pH 2.6, 流速 1 mL·min⁻¹, 柱温 40 ℃, 紫外检测波长 226 nm, 进样量 20 μL。在该色谱条件下, 阿特拉津的保留时间为 4.0 min, 2,4-D 的保留时间为 8.8 min。

阿特拉津和 2,4-D 的降解率和残留率由下式计算:

$$X\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Y\% = C_t / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 为阿特拉津和 2,4-D 初始浓度, mg·L⁻¹; C_t 为 t 时刻阿特拉津和 2,4-D 的浓度, mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系对 2,4-D 和阿特拉津的降解效果

2,4-D 初始浓度为 10 mg·L⁻¹、纳米 Fe₃O₄ 投加量为 200 mg·L⁻¹、微生物的接种量为 12 mg·L⁻¹, 反应体系初始 pH 为 3.0, 反应进行 7 d, 2,4-D 在单一纳米 Fe₃O₄ 体系、单一微生物体系、纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系及对照中的降解动力学, 如图 2 所示。可以看出, 纳米 Fe₃O₄ 和微生物单独作用对 2,4-D 都有降解效果, 7 d 内 2,4-D 的残留率分别为 65.6% 和 43.7%, 而对照处理中 2,4-D 在水溶液中比较稳定, 自然降解率不足 10%; 纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系对 2,4-D 降解, 7 d 内 2,4-D 的残留率可降至 35.7%, 远低于纳米 Fe₃O₄ 和微生物单独作用对 2,4-D 的残留率, 纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系对 2,4-D 的降解效果明显优于单一体系对 2,4-D 的降解效果, 表明纳米 Fe₃O₄ 与微生物之间对 2,4-D 降解存在显著的协同效应。

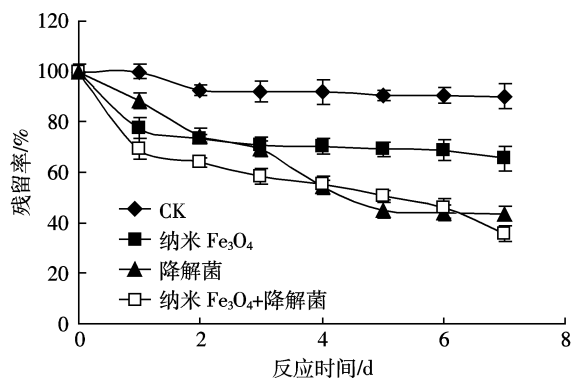


图 2 2,4-D 的降解动力学

Figure 2 Kinetics of 2,4-D degradation

阿特拉津初始浓度为 10 mg·L⁻¹, 纳米 Fe₃O₄ 投加量为 200 mg·L⁻¹, 微生物的接种量为 12 mg·L⁻¹, 反应体系初始 pH 为 3.0, 反应 7 d, 阿特拉津在单一纳米 Fe₃O₄ 体系、单一微生物体系、纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系及对照中的降解动力学, 如图 3 所示。可以看出, 纳米 Fe₃O₄ 和微生物单一作用对水溶液中的阿特拉津都有一定的降解效果, 7 d 内阿特拉津的残留率分别为 62.7% 和 68.2%, 而对照处理阿特拉津在水溶液中较稳定, 自然降解率不足 5%; 纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系对阿特拉津降解, 7 d 内阿特拉津的残留率为 54.0%, 均低于纳米 Fe₃O₄ 和微生物单独作用对阿特拉津的残留率, 纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系对阿特拉津的降解效果明显优于单一体系对阿特拉津的降解效果, 表明纳米 Fe₃O₄ 与微生物之间存在明显的协同效应, 纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系是一种有效去除阿特拉津的技术。

不同反应体系中微生物的生长曲线见图 4。由图 4 看出, 纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系中降解菌生长的 OD₆₀₀ 值高于单一体系中降解菌生长的 OD₆₀₀ 值, 纳米 Fe₃O₄ 的存在明显有利于降解菌的生长, 据此可以推

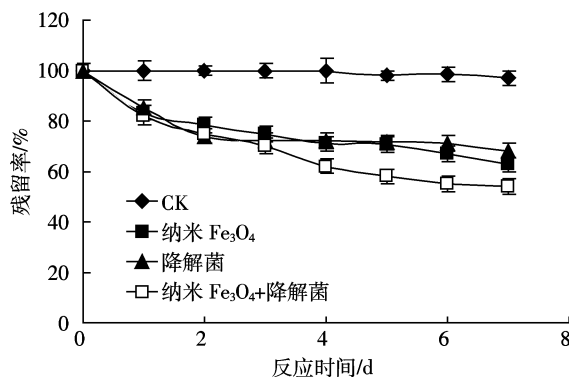


图 3 阿特拉津的降解动力学

Figure 3 Kinetics of atrazine degradation

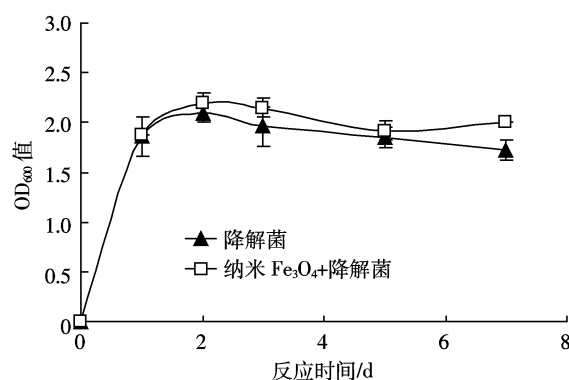


图 4 微生物的生长曲线

Figure 4 The growth curve of microorganism

断,纳米 Fe_3O_4 通过还原产生铁离子为微生物代谢提供营养^[7-8]。

2.2 2,4-D 和阿特拉津初始浓度对纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解效率的影响

图 5 显示 2,4-D 和阿特拉津的初始浓度对纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解效率的影响。可以看出,反应时间为 2 d 的条件下,初始浓度在 $0\sim 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,2,4-D 和阿特拉津的降解率随初始浓度的增加而增大,初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,降解率达到最大,2,4-D 和阿特拉津的降解率分别是 34.1%和 17.2%;继续增大初始浓度,降解率不再增加。

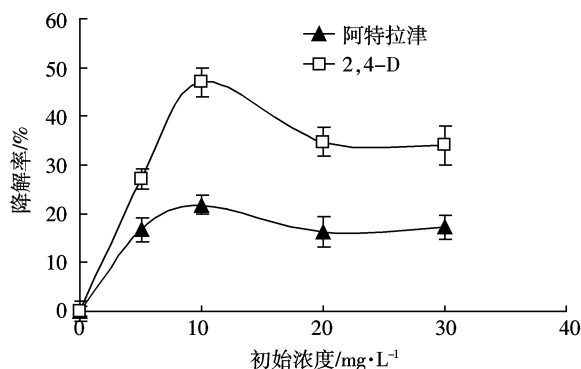


图 5 初始浓度对 2,4-D 和阿特拉津降解的影响

Figure 5 The effect of initial concentration on degradation of 2,4-D and atrazine

Cheng 等^[13]研究表明,4-氯酚在纳米零价铁表面有两个不同类型的过程:一个是纳米铁还原降解 4-氯酚的化学过程;另一个是以纳米铁吸附 4-氯酚为主的物理化学过程。由此可以推断,2,4-D 和阿特拉津在纳米 Fe_3O_4 的表面也有这两个过程:当溶液中 2,4-D 和阿特拉津浓度较低时,被吸附到纳米 Fe_3O_4 表面的 2,4-D 和阿特拉津分子都能被迅速降解,因而制约 2,4-D 和阿特拉津在溶液中残留的主要是 2,4-D 和阿特拉津分子被纳米 Fe_3O_4 的表面物理吸附过程;当溶液中 2,4-D 和阿特拉津浓度较高时,导致被纳米 Fe_3O_4 吸附的 2,4-D 和阿特拉津分子大量增加,由于只有与纳米 Fe_3O_4 表面接触的分子才会被降解,溶液中 2,4-D 和阿特拉津的降解受到抑制,一段时间后这部分被吸附的 2,4-D 和阿特拉津解吸出来反而造成溶液中 2,4-D 和阿特拉津的浓度升高。

2.3 微生物接种量对纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解 2,4-D 和阿特拉津的影响

图 6 是微生物接种量对纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解 2,4-D 和阿特拉津的影响。可以看出,在 2

d 反应时间范围内,随着微生物接种量的增大,2,4-D 和阿特拉津的降解率增加。当微生物接种量为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,2,4-D 和阿特拉津的降解率分别是 50%和 20%。本实验中微生物最大接种量为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,主要原因是:增大接种量,能增加微生物的数量,有更多的微生物用于降解,也有利于缩短降解周期提高降解率;但接种量过大会增加微生物的体积,不利于降解反应的发生。

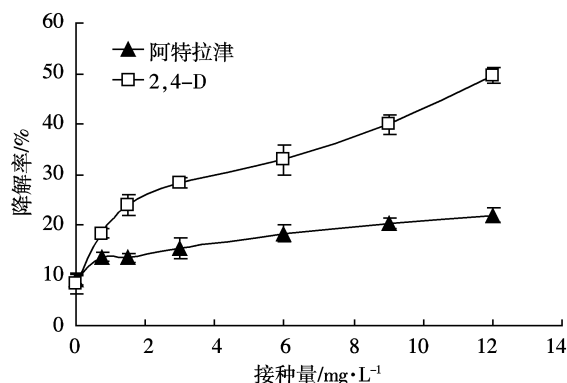


图 6 微生物接种量对 2,4-D 和阿特拉津降解的影响

Figure 6 The effect of microbial inoculation amount on degradation of 2,4-D and atrazine

2.4 纳米 Fe_3O_4 投加量对纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解 2,4-D 和阿特拉津的影响

图 7 是纳米 Fe_3O_4 投加量对纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解 2,4-D 和阿特拉津的影响。可以看出,反应时间为 2 d 的条件下,纳米 Fe_3O_4 投加量在 $0\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,2,4-D 和阿特拉津的降解率随纳米 Fe_3O_4 投加量的增加而增大,纳米 Fe_3O_4 投加量为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解率达到最大,2,4-D 和阿特拉津的降解率分别为 31.7%和 19.9%,继续增加纳米 Fe_3O_4 的投加量对降解率影响不大。这说明,当其他条件不变时,纳米 Fe_3O_4 的用量存在一个最佳投加量问题,当其用量大大超过化学计量比所需的数时,2,4-D 和阿特拉津的降解速率由其他动力学条件所控制(例如,增加纳米 Fe_3O_4 用量即增加了其对 2,4-D 和阿特拉津的物理吸附),与纳米 Fe_3O_4 的投加量无关^[14]。本次实验中,纳米 Fe_3O_4 的最佳投加量是 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.5 pH 值对纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解 2,4-D 和阿特拉津的影响

图 8 是不同 pH 值对纳米 Fe_3O_4 /微生物联合体系降解 2,4-D 和阿特拉津的影响。可以看出,反应时间为 2 d 的条件下,pH 小于 3.0 范围内,2,4-D 和阿特拉津的降解率随着 pH 的升高而增大,在 pH 为 3.0 时,

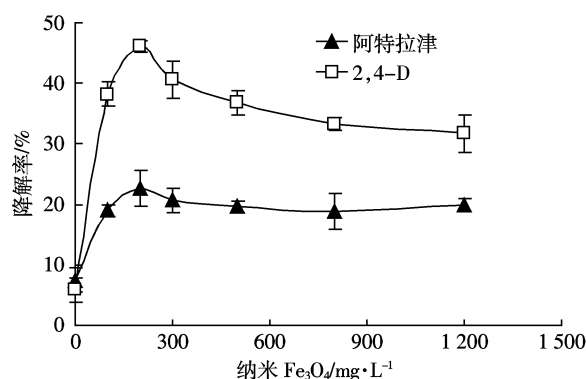
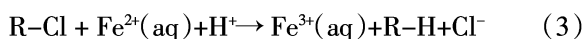
图7 纳米 Fe₃O₄ 投加量对 2,4-D 和阿特拉津降解的影响

Figure 7 The effect of the dosage of nanoscale Fe₃O₄ on degradation of 2,4-D and atrazine

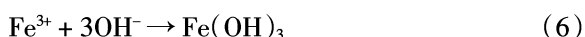
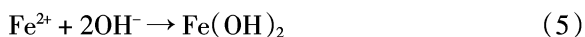
降解率最大,此时,2,4-D 和阿特拉津的降解率分别是 48%和 20%;pH 继续升高,降解率反而降低。这主要因为:2,4-D 和阿特拉津在纳米 Fe₃O₄ 的表面可以发生还原反应,脱去分子结构中的氯原子^[5]:



反应(3)表明,此过程是消耗氢的,低 pH 更有利于反应的进行:



在中性或偏碱性条件下:



在高 pH 条件下,容易出现 Fe(OH)₃ 和 Fe(OH)₂ 沉淀,附着在 Fe₃O₄ 纳米颗粒的表面,减少了纳米 Fe₃O₄ 与有机氯化物的接触面积,阻碍了电子的传递,抑制还原脱氯反应^[6];另一方面高 pH 不能充分提供反应(3)中所需要的 H⁺,即低 pH 有利于 2,4-D 和阿特拉津的降解。pH 在 2.0~3.0 范围内,降解率随 pH 的升高而增大。但过低 pH 也不利于 2,4-D 和阿特拉

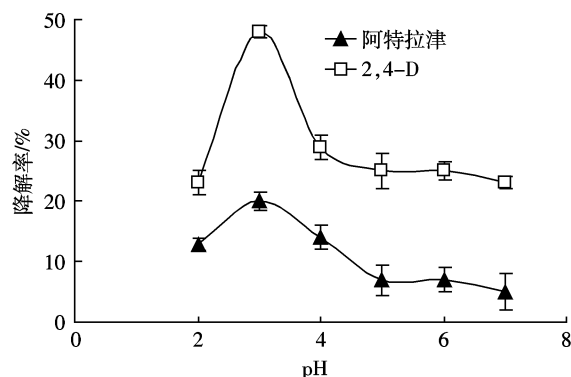


图8 pH 对 2,4-D 和阿特拉津降解的影响

Figure 8 The effect of pH value on degradation of 2,4-D and atrazine

津的降解,因为 H⁺与 2,4-D 和阿特拉津竞争得到电子的机会,从而降低了降解率^[16-17]。

3 结论

(1)纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系对 2,4-D 和阿特拉津有良好的降解效果,7 d 内 2,4-D 和阿特拉津的降解率显著高于纳米 Fe₃O₄ 和微生物单一体系,纳米 Fe₃O₄ 和微生物之间对 2,4-D 和阿特拉津降解存在明显的协同效应。

(2)在纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系中,当 2,4-D 和阿特拉津初始浓度在 0~10 mg·L⁻¹、微生物接种量在 0~12 mg·L⁻¹、纳米 Fe₃O₄ 投加量在 0~200 mg·L⁻¹ 时,2,4-D 和阿特拉津降解率随其初始浓度、微生物接种量和纳米 Fe₃O₄ 投加量的增大而增加。

(3)纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系降解 2,4-D 和阿特拉津的最佳条件是:pH 3.0 左右、2,4-D 和阿特拉津初始浓度 10 mg·L⁻¹、微生物接种量 12 mg·L⁻¹、纳米 Fe₃O₄ 投加量 200 mg·L⁻¹,此时 2,4-D 和阿特拉津的降解效果较好,2,4-D 和阿特拉津的残留率分别为 35.7%和 54.0%。

参考文献:

- [1] Merini L J, Cuadrado V, Flocco C G, et al. Dissipation of 2, 4-D in soils of the Humid Pampa region. Argentina: A microcosm study[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(2):259-265.
- [2] Wetzel L T, Luempert III L G, Breckenridge C B, et al. Chronic effects of atrazine on estrus and mammary tumor formation in female Sprague-Dawley and Fischer 344 rats[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 1994, 43(2):169-182.
- [3] Friedmann A S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure[J]. *Reproductive Toxicology*, 2002, 16(3):275-279.
- [4] 陈宜菲. 零价金属脱氯降解有机氯化污染物研究进展[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2005, 11(3):38-42.
CHEN Yi-fei. Study on reductive dechlorination of chlorinated organic pollutants by zero-valent metal[J]. *Journal of Anqing Teachers College (Natural Science)*, 2005, 11(3):38-42.
- [5] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5:323-332.
- [6] Liao C J, Chung T L, Chen W L, et al. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 265:189-194.
- [7] 刘智勇,戴友芝,程婷. Fe⁰/厌氧微生物联合体系处理 2, 4, 6-三氯酚影响因素的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(3):349-352.
LIU Zhi-yong, DAI You-zhi, CHENG Ting. Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol by integrated microbial-Fe⁰ treatment system and impact factors[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(3):

349–352.

- [8] 程 婷, 戴友芝, 刘智勇, 等. 零价铁对 2, 4-二氯酚生物还原脱氯的影响研究[J]. 微生物学通报, 2008, 35(3):332–335.
CHENG Ting, DAI You-zhi, LIU Zhi-yong, et al. Study on the effect of biological reductive dechlorination–dichlorophenol by zero–valent iron [J]. *Microbiology*, 2008, 35(3):332–335.
- [9] Lee T, Tokunaga T, Suyama A, et al. Efficient dechlorination of tetrachloroethylene in soil slurry by combined use of an anaerobic *Desulfito–bacterium* sp. strain Y–51 and zero–valent iron[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 92(5):453–458.
- [10] Paknikar K M, Nagpal V, Pethkar A V, et al. Degradation of lindane from aqueous solutions using iron sulfide nanoparticles stabilized by biopolymers[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6(3–4):370–374.
- [11] Lampron K J, Chiu P C, Cha D K. Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes with elemental iron: The role of microorganisms[J]. *Water Res*, 2001, 35(13):3077–3084.
- [12] 汪 玉, 王 磊, 司友斌, 等. 粘土矿物固定化微生物对土壤中阿特拉津的降解研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2401–2406.
WANG Yu, WANG Lei, SI You-bin. Biodegradation of atrazine in soils by clay minerals immobilized a degradation bacterium[J]. *Journal of Agro–Environment Science*, 2009, 28(11):2401–2406.
- [13] Cheng R, Wang J L, Zhang W X. Comparison of reductive dechlorination of p–chlorophenol using Fe^0 and nanosized Fe [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1–2):334–339.
- [14] 那娟娟, 冉均国, 丁 雪, 等. 纳米级铁粉脱氯降解四氯化碳[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(7):83–86.
NA Juan–juan, RAN Jun–guo, DING Xue, et al. Study on the dechlorination degradation of tetrachloride carbon and tetrachloroethene by nanoscale iron particles[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2006, 7(7):83–86.
- [15] Cao D F, Hu N F. Direct electron transfer between hemoglobin and pyrolytic graphite electrodes enhanced by Fe_3O_4 nanoparticles in their layer–by–layer self–assembly films[J]. *Biophysical Chemistry*, 2006, 121(3):209–217.
- [16] Johson T L, Scherer M M, Tratnyek P G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(8):2634–2640.
- [17] Dombek T, Dolan E, Schultz J. et al; Rapid reductive dechlorination of a–trazine by zero–valent iron under the acidic conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111(1):21–27.