

纳米 Fe^0 与微生物协同降解土壤中 PCB77

司友斌¹, 邹 影^{1,2}, 陈 涛¹, 司雄元¹, 王 寅¹

(1.安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2.阜阳师范学院化学化工学院, 阜阳 236037)

摘 要:以红壤、黄褐土和砂姜黑土为供试土壤,以 3,3',4,4'-四氯联苯(PCB77)为目标化合物,进行了纳米 Fe^0 、微生物以及联合体系降解土壤中 PCB77 的动力学研究。结果表明,土壤中 PCB77 自然降解率低,投加纳米 Fe^0 和微生物均能显著加快土壤中 PCB77 降解速率,降解过程可用一级反应动力学方程拟合。当 PCB77 初始浓度为 $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,纳米 Fe^0 投加量为 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,PCB77 在红壤、黄褐土和砂姜黑土中反应速率常数 k 分别为 0.0205 d^{-1} 、 0.0165 d^{-1} 和 0.0145 d^{-1} ;通过富集培养的方法从污染土壤中分离出一株多氯联苯降解菌,初步鉴定该菌株为 *Pseudomonas* sp.,当降解菌投加量为 $2 \times 10^8 \text{ cfu} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,PCB77 在 3 种土壤中反应速率常数分别为 0.0136 d^{-1} 、 0.0094 d^{-1} 和 0.0124 d^{-1} ;当同时投加 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 纳米 Fe^0 和 $2 \times 10^8 \text{ cfu} \cdot \text{g}^{-1}$ 降解菌时,其反应速率常数分别为 0.0264 d^{-1} 、 0.0218 d^{-1} 和 0.0232 d^{-1} 。纳米 Fe^0 与微生物协同降解的效果要明显优于纳米 Fe^0 和微生物的单一体系。

关键词:3,3',4,4'-四氯联苯;纳米 Fe^0 ;微生物;协同降解

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)11-2225-07

Synergistic Degradation of 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl by Nano Fe^0 and Microorganism

SI You-bin¹, ZOU Ying^{1,2}, CHEN Tao¹, SI Xiong-yuan¹, WANG Yin¹

(1. School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Fuyang Teachers College, Fuyang 236037, China)

Abstract: The degradation of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (PCB77) in soils by nano Fe^0 and microorganism was studied. The natural degradation rate of PCB77 was very low in soils, and the degradation of PCB77 could be improved by nano Fe^0 , microorganism and the nano Fe^0 and microorganism integrated treatment system, which followed the pseudo first-order reaction kinetics. When the initial concentration of PCB77 in soil was $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the dosage of nano Fe^0 was $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, the reaction rate constants (k) were 0.0205 d^{-1} , 0.0165 d^{-1} and 0.0145 d^{-1} in red soil, yellow cinnamon soil and shajiang black soil, respectively. When the microbial inoculation amount was $2 \times 10^8 \text{ cfu} \cdot \text{g}^{-1}$, the reaction rate constants (k) were 0.0136 d^{-1} , 0.0094 d^{-1} and 0.0124 d^{-1} . In the nano Fe^0 and microorganism integrated treatment system, the reaction rate constants (k) were 0.0264 d^{-1} , 0.0218 d^{-1} and 0.0232 d^{-1} . As a result, a combination of nano Fe^0 and microorganism could accelerate the degradation of PCB77 compared to the individual use. It suggested that there were significant synergistic effects between nano Fe^0 and microorganism for the degradation of PCB77.

Keywords: 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl; nano Fe^0 ; microorganism; synergistic degradation

多氯联苯(PCBs)曾作为重要的化工产品,广泛用于电力、化工、印刷和塑料加工等行业,是联合国环境规划署在全球优先控制的 12 种持久性有机污染物之一。PCBs 具有高毒性、难降解性、生物蓄积性和远

距离传输性的特点,对人体健康产生极大的威胁^[1-3]。其中,非邻位取代对氯联苯的毒性远高于其他同系物,例如 3,3',4,4'-四氯联苯(PCB77)毒性当量因子 TEF 值为 0.000 5,其分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$,相对分子量 291.99,是极易危害人体的 PCBs 之一。

零价金属材料降解有机氯污染物越来越受到人们关注^[4-8],现用的零价金属主要有铁、铝、锡、镁和锌等。利用 Fe^0 对有机污染物进行还原脱卤的研究最多,如金盛杨等^[9]利用 Fe^0 降解三氯酚;刘菲等^[10]利用

收稿日期:2011-05-14

基金项目:国家 973 计划(2007CB936604);国家自然科学基金(40971182,41171254)

作者简介:司友斌(1968—),男,博士,教授,主要从事土壤污染修复研究。E-mail:ybsi2002@yahoo.com.cn

Fe⁰ 降解水中的氯代烃;常春等^[11]利用纳米 Fe⁰ 降解 γ-HCH,等等。纳米零价金属还原材料比表面积大、活性高,降解效果远大于普通级还原材料,纳米 Fe⁰ 对有机物的还原脱卤效果明显优于微米级 Fe⁰^[9,12]。生物修复方法具备修复费用低且不会对环境造成二次污染等优点,因而利用微生物降解土壤中有机污染物应是具有前景的修复手段之一^[13-14]。有机氯化物难被微生物降解,其对微生物存在毒性的主要是氯原子,通过化学脱氯的有机氯化物更容易被微生物降解^[15],因此,将化学脱氯和微生物降解结合起来能够大大地提高 PCBs 的降解率^[16]。

本研究选用具有较高化学反应活性并对微生物生长具有刺激作用的纳米 Fe⁰ 和 PCBs 降解菌降解土壤中的 PCB77,并对纳米 Fe⁰、PCBs 降解菌及其协同降解反应机理进行了初步探讨,以期污染土壤治理提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

纳米 Fe⁰,中国科学院合肥物质研究院提供;PCB77(>99%)标准品,购自北京百灵威化学技术有限公司;实验所用其他试剂均为分析纯。

供试土壤为红壤、黄褐土、砂姜黑土,采集 0~20 cm 耕层土壤,风干后过 60 目筛,其基本理化性质见表 1。

1.2 仪器设备

扫描电子显微镜(S-4800,日本日立公司);气相色谱仪(GC-2010C,日本岛津公司);离子色谱仪(ICS3000,美国戴安公司);pH 计(雷磁 PHS-3C,上海精科公司);台式恒温振荡箱(CHA-S,江苏金坛亿通公司);超声波仪(SB25-120,浙江宁波新芝生物科技股份有限公司);手提式压力蒸汽灭菌器(上海精密科学仪器有限公司分析仪器总厂)。

1.3 实验步骤

1.3.1 多氯联苯降解菌的筛选与鉴定

菌种的分离筛选^[17]:称取 5.0 g 浙江台州 PCBs 污

染土样(PCBs 含量约 4.5 mg·kg⁻¹)至装有 20 mL 无菌水的 50 mL 离心管中,振荡 30 min,离心分离。用移液管移取振荡后的上清液 10 mL 至装有新鲜基础盐培养液的三角瓶内,使菌落不断扩增,1 周转接 1 次,投加 PCBs 的量依次增大。稀释菌液,采用涂布法分离并挑取单菌落。

菌种的鉴定:采用革兰氏染色法对微生物进行表型观察。制备 PCBs 降解菌株基因组 DNA,利用通用引物扩增 PCBs 降解菌株的 16S rDNA,引物序列为:引物 1(5'-AACTGAAGA GTTTG ATCCTGGCTC-3'),引物 2(5'-TACGGTTACCTTG TTACGATT-3'),产物经 1%琼脂糖凝胶,于 80 V 电泳 30 min,经 EB 染色后凝胶成像。将 1 500 bp 的条带切胶、纯化,经上海生物工程有限公司测序,将测得的序列在 Genbank 中利用 Blast 软件进行同源性比较,利用 MEGA 4.0 软件比对。

多氯联苯降解菌筛选所需培养基如下^[18-20]。

基础盐培养基:KCl 0.7 g,KH₂PO₄ 2.0 g,Na₂HPO₄ 3.0 g,CaCl₂ 0.02 g,MgSO₄·7H₂O 0.7 g,NaCl 1.0 g,NH₄NO₃ 1.0 g,加去离子水至 1 000 mL,pH 约 7.0,121 ℃灭菌 30 min。

普通牛肉膏蛋白胨培养基:牛肉膏 5.0 g,蛋白胨 10.0 g,NaCl 5.0 g,蒸馏水 1 000 mL,pH=6.8~7.2;固体培养基再按 1.5%~2.0%比例加入琼脂,121 ℃灭菌 30 min。

1.3.2 土壤中 PCB77 的降解

称取 5.00 g PCB77 含量为 4 mg·kg⁻¹ 的污染土壤于锥形瓶中,分别加入 0.10 g 纳米 Fe⁰ 粉或 1.0 mL 菌悬液(10⁹ cfu·mL⁻¹)或 0.10 g 纳米 Fe⁰ 粉与 1.0 mL 菌悬液,用蒸馏水调整并保持土壤含水量为最大持水量的 70%,超声分散 5 min,在 30 ℃、避光条件下培养,不同时间间隔(1、3、5、7、14、21、28 d)取样,同时设置空白对照。土壤中的 PCB77 用 10 mL 正己烷/丙酮=1/1 混合溶液提取,过无水硫酸钠硅胶柱,重复 2 次,定容至 25 mL,待测。PCB77 在土壤中的添加回收率为 87.3%~96.5%。

表 1 供试土壤理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils

土壤	采样地点	pH	有机质/g·kg ⁻¹	阳离子交换量/ cmol·kg ⁻¹	机械组成/%		
					粘粒	粉粒	砂粒
红壤	江西鹰潭	4.95	17.6	7.03	56.23	21.27	24.87
黄褐土	安徽合肥	6.80	15.4	14.40	38.51	33.57	27.92
砂姜黑土	安徽砀山	8.42	12.0	12.77	5.49	41.09	53.42

1.4 测定条件

采用气相色谱法测定溶液中 PCB77, 色谱条件^[21-23]为: 进样口温度, 270 ℃; 柱温, 250 ℃; ECD 检测器温度, 280 ℃; 电源, 1 nA; 载气 N₂, 流速 10 mL·min⁻¹; 30 m×0.53 mm×1.0 μm OV-1701 毛细管; 进样量 2 μL。

1.5 数据处理

PCB77 的残留率 $Y(\%)$ 由下式计算:

$$Y = C/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

C 为反应后土壤中 PCB77 残留浓度, mg·kg⁻¹; C_0 为土壤 PCB77 初始浓度, mg·kg⁻¹。

PCB77 的降解过程用一级动力学方程拟合:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

式中: C 为经过时间 t 反应后土壤中 PCB77 的残留浓度, mg·kg⁻¹; C_0 为时间零时反应体系 PCB77 的初始浓度, mg·kg⁻¹; k 为一级反应速率常数, d⁻¹; t 为反应时间, d。

降解半衰期的表达式: $t_{1/2} = 0.693/k$

式中: $t_{1/2}$ 为土壤中 PCB77 降解半衰期, d。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe⁰ 的 SEM 表征

纳米 Fe⁰ 的扫描电镜 (SEM) 测定结果见图 1。纳米 Fe⁰ 的粉体形貌为片状结构, 片厚度 ≤ 100 nm, 片径 2~10 μm, 粒径介于纳米级和微米级之间, 是典型的微纳结构, 比表面积 4.71 m²·g⁻¹。

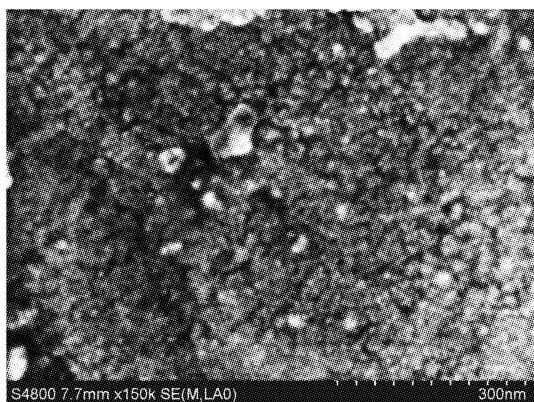


图1 纳米 Fe⁰ 的扫描电镜图

Figure 1 SEM image of the nanometer-sized Fe⁰

2.2 多氯联苯降解菌的鉴定

通过富集培养的方法从污染土壤中分离出一株多氯联苯降解菌。该菌株能以多氯联苯为唯一碳源, 其在 PCB77 浓度为 1.0 mg·L⁻¹ 的基础盐培养基平板上有以下特征: 幼龄培养细胞为短杆状, 单个, 成队连成链状, 菌落小, 浅黄色, 圆形, 无渗出物, 无光泽, 表

面光滑, 边缘规则, 半透明, 短杆状。图 2 为菌株 16S rDNA 的 PCR 扩增结果电泳图。泳道 1 为 DNA Marker, DL 5000™ DNA Marker, TaKaRa 宝生物工程 (大连) 有限公司; 泳道 2 为 PCBs 降解菌株的 16S rDNA。通过 16S rDNA 基因的相似性分析及系统发育树构建, 初步鉴定该菌株为 *Pseudomonas* sp. (图 3)。菌株的最适生长温度是 25~35 ℃, 最佳 pH 值在 7.0 左右。该菌株 2 d 达到对数生长期。

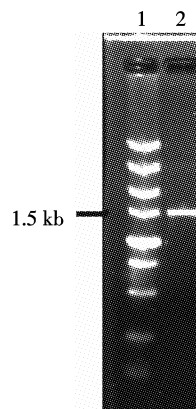


图2 菌株 16S rDNA 的 PCR 扩增结果电泳图

Figure 2 Agarose electrophoresis of PCR products of strain 16S rDNA

2.3 土壤中 PCB77 自然降解

土壤中 PCB77 初始浓度为 4 mg·kg⁻¹, 在自然降解条件下, 3 种土壤中 PCB77 的残留率见图 4。随反应时间的增加, 土壤中 PCB77 的残留率逐渐缓慢降低, 反应 28 d 时 PCB77 在红壤、黄褐土和砂姜黑土中残留率分别为 79.90%、84.18%、84.59%。土壤种类不同, PCB77 残留率有一定差异, 其大小顺序为: 红壤 < 黄褐土 < 砂姜黑土。土壤环境条件影响 PCB77 的自然降解速率, 这可能与土壤自身的 pH、有机质含量和机械组成有关。

2.4 纳米 Fe⁰ 降解土壤中 PCB77

土壤中 PCB77 初始浓度为 4 mg·kg⁻¹, 纳米 Fe⁰ 投加量为 20 mg·g⁻¹, 3 种土壤中 PCB77 的残留率见图 5。随反应时间的增加, 红壤、黄褐土和砂姜黑土中 PCB77 的残留率均不断地降低, 反应 28 d 时 3 种土壤中 PCB77 残留率分别为 48.03%、55.59%、53.47%。

Fe⁰ 可通过以下 3 种途径还原降解有机氯化物^[24-25]。

(I) 氢解。Fe⁰ 的直接反应, 将零价铁表面的电子转移到 RCl 使之脱氯。

(II) 铁反应生成的氢气可使有机氯化物还原。在厌氧的条件下, 水可以作为电子受体:

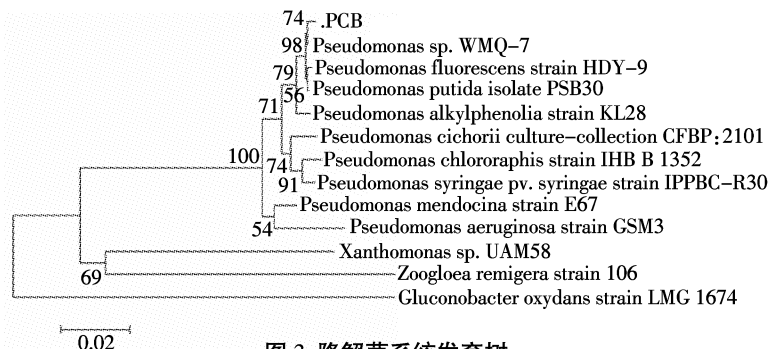


图 3 降解菌系统发育树

Figure 3 Phylogenetic dendrogram based on the 16S rDNA sequences of degradation strain

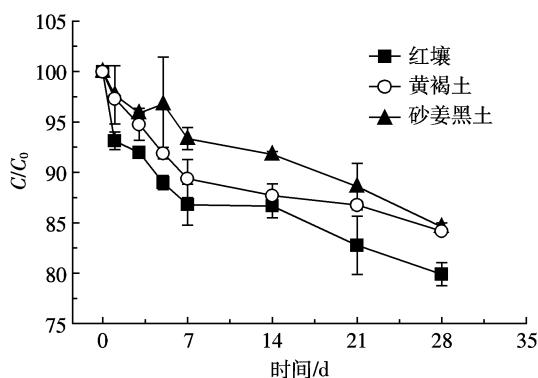
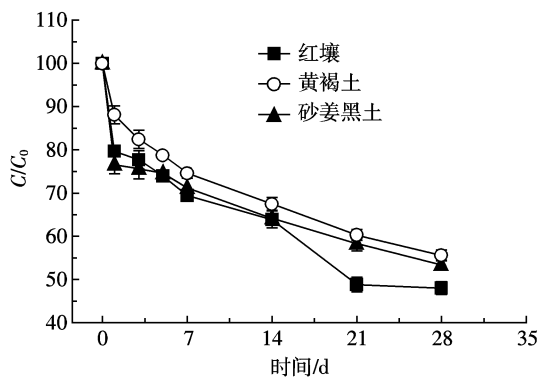
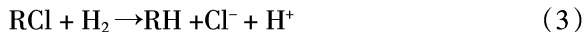
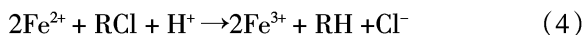


图 4 土壤中 PCB77 的自然降解

Figure 4 Natural degradation of PCB77 in soils

图 5 纳米 Fe⁰ 降解土壤中 PCB77Figure 5 Degradation of PCB77 in soils by nano Fe⁰

(Ⅲ)还原消除。铁腐蚀产生的二价铁离子具有还原能力,能使有机氯化物脱氯降解:



研究证明纳米 Fe⁰ 降解 PCB77 是一个还原脱氯的过程,利用具有化学反应活性的纳米 Fe⁰ 提供电子,电子与水解反应提供的质子生成原子态的 H,在纳米材料吸附 PCB77 的位置,原子态的 H 攻击 PCB77 发生还原脱氯,氢离子是还原脱氯反应的关键反应物;同时,纳米 Fe⁰ 在反应过程中生成了 OH⁻,

OH⁻与反应过程中产生的 Fe²⁺、Fe³⁺结合,生成 Fe(OH)₃ 和 Fe(OH)₂ 沉淀附着在纳米 Fe⁰ 表面,使 Fe⁰ 颗粒表面钝化,抑制了还原反应的进行使反应受阻,所以酸性体系有利于纳米 Fe⁰ 对 PCB77 的脱氯降解^[26-32]。红壤的 pH 值最低,纳米 Fe⁰ 降解 PCB77 的效果最好,同时土壤中的有机质和粘粒含量对降解效果也有一定的影响。

2.5 微生物降解土壤中 PCB77

土壤中 PCB77 初始浓度为 4 mg·kg⁻¹,降解菌投加量为 2×10⁸ cfu·g⁻¹,3 种土壤中 PCB77 的残留率见图 6。随反应时间的增加,土壤中 PCB77 的残留率不断地降低,反应 28 d 时 PCB77 在红壤、黄褐土和砂姜黑土中残留率分别为 53.64%、64.32%、61.27%。

美国学者研究发现,利用厌氧菌降解 PCBs 效果显著^[33];日本学者利用两种酵母菌降解 PCBs,去除率可达 30%~40%^[34],与本文所筛选出的菌株降解能力相当。

PCBs 在自然界中的生物转化存在着两种截然不同的生物过程,即好氧降解和厌氧还原。好氧过程能将低氯代 PCBs 氧化为氯代苯甲酸;厌氧过程能够将高氯代 PCBs 还原脱氯为低氯代的 PCBs,但不能破坏

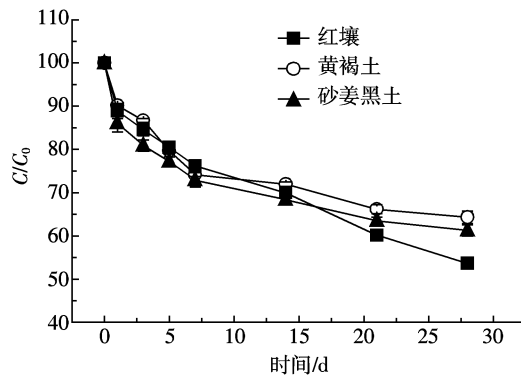


图 6 微生物降解土壤中 PCB77

Figure 6 Degradation of PCB77 in soils by microorganism

苯环结构。事实上,在实际环境中,好氧降解和厌氧降解过程并不是截然分开的,而是两种降解的共同作用。通过检测土壤中 PCB77 的降解产物,初步推断本研究中微生物降解土壤中 PCB77 以好氧降解为主。

2.6 纳米 Fe⁰ 协同微生物降解土壤中 PCB77

土壤中 PCB77 初始浓度为 4 mg·kg⁻¹、纳米 Fe⁰ 投加量为 20 mg·g⁻¹、降解菌投加量为 2×10⁸ cfu·g⁻¹ 时,3 种土壤中 PCB77 的残留率见图 7。随反应时间的增加,土壤中 PCB77 的残留率不断地降低,反应 28 d 时 PCB77 在红壤、黄褐土和砂姜黑土中残留率分别为 37.26%、46.97%、44.09%。

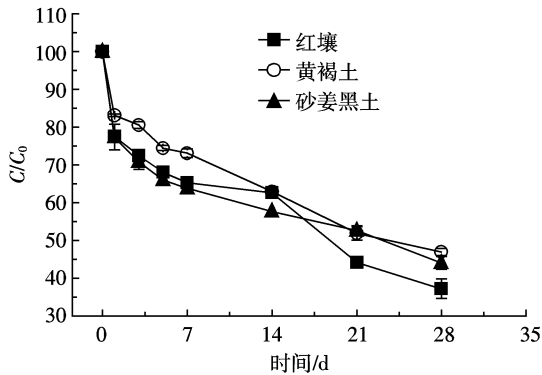


图 7 纳米 Fe⁰ 协同微生物降解土壤中 PCB77
Figure 7 Degradation of PCB77 in soils by combined use of nano Fe⁰ and microorganism

纳米 Fe⁰ 协同微生物体系对土壤中 PCB77 的降解,比单一纳米 Fe⁰ 或单一降解菌有比较明显的优势。Lampron 等研究报道 Fe⁰ 厌氧条件下产 H₂ 为微生物持续提供还原脱氯必需的电子供体,加快还原脱氯速率^[35]。Wethers 等研究表明,微生物在降解有机氯化物时,可以利用 Fe⁰ 反应产生的氢气作为电子供体^[36]。日本九州大学 Lee 等利用 Fe⁰ 协同厌氧菌 *desulfitobacterium* sp. strain Y-51 体系降解 PCE,结果表明该方法对污染点的 PCE 去除非常有效^[37]。

此外,纳米 Fe⁰ 协同微生物体系对土壤中 PCB77 的降解,纳米 Fe⁰ 投加量存在一个最佳值,纳米 Fe⁰ 的投加量过低,产生 H₂ 速率低,提供的电子供体可能无法充分满足微生物的需求;纳米 Fe⁰ 投加量过高,产生较高的 pH 值,抑制微生物生长。

2.7 PCB77 在土壤中的降解半衰期

PCB77 在土壤中的降解过程可以用一级动力学方程来描述,PCB77 在不同土壤中的反应速率常数和计算的降解半衰期见表 2。

从表 2 可以看出,土壤中 PCB77 自然降解率低,PCB77 在红壤、黄褐土、砂浆黑土中的自然降解半衰

表 2 PCB77 在不同土壤中的降解半衰期
Table 2 Half-life(*t*_{1/2}) of PCB77 in different soils

土壤	处理	<i>k</i>	<i>t</i> _{1/2} /d	<i>r</i>
红壤	自然降解	0.005 2	133.3	0.887
	纳米 Fe ⁰	0.020 5	33.8	0.981
	降解菌	0.013 6	51.0	0.896
	纳米 Fe ⁰ +降解菌	0.026 4	26.3	0.993
黄褐土	自然降解	0.004 7	147.4	0.956
	纳米 Fe ⁰	0.016 5	42.0	0.878
	降解菌	0.009 4	73.7	0.951
	纳米 Fe ⁰ +降解菌	0.021 8	31.8	0.912
砂姜黑土	自然降解	0.004 9	141.4	0.934
	纳米 Fe ⁰	0.014 5	47.8	0.959
	降解菌	0.012 4	55.9	0.966
	纳米 Fe ⁰ +降解菌	0.023 2	29.9	0.956

期(*t*_{1/2})分别为 133.3、147.4、141.4 d。投加纳米 Fe⁰ 和微生物能明显加快土壤中 PCB77 的降解速率。投加纳米 Fe⁰ 后,PCB77 在红壤、黄褐土和砂姜黑土中反应速率常数 *k* 分别为 0.020 5 d⁻¹、0.016 5 d⁻¹ 和 0.014 5 d⁻¹,降解半衰期分别为 33.8、42.0、47.8 d;投加 PCBs 降解菌后,反应速率常数分别为 0.013 6 d⁻¹、0.009 4 d⁻¹ 和 0.012 4 d⁻¹,降解半衰期分别为 51.0、73.7、55.9 d;而同时投加了纳米 Fe⁰ 与降解菌后,反应速率常数分别为 0.026 4 d⁻¹、0.021 8 d⁻¹ 和 0.023 2 d⁻¹,降解半衰期则变为 26.3、31.8、29.9 d。比较联合体系和单一体系后发现,协同降解的效果要明显优于纳米 Fe⁰ 和微生物的单一体系,纳米 Fe⁰ 协同微生物联合体系对土壤中的 PCB77 降解速度更快、降解效率更高。

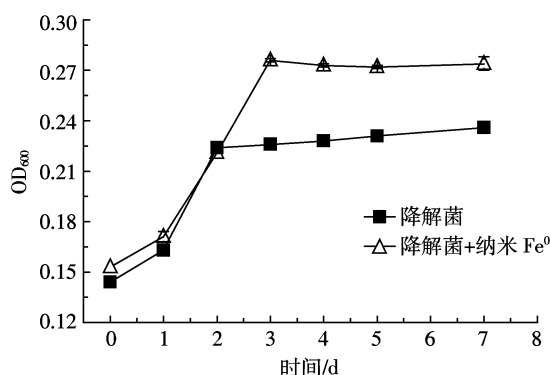
2.8 纳米 Fe⁰ 与微生物之间的协同作用机理

2.8.1 纳米 Fe⁰ 对降解菌生长的影响

纳米 Fe⁰ 对降解菌生长的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,随着培养时间延长,降解菌生长的 OD₆₀₀ 值升高,2 d 时进入对数生长期,降解菌生长的 OD₆₀₀ 值达到最大,随后趋于稳定。投加纳米 Fe⁰ 能显著提高降解菌的生长量(*P*<0.01),培养 2 d 时降解菌生长的 OD₆₀₀ 值为 0.236,投加纳米 Fe⁰ 后降解菌生长的 OD₆₀₀ 值为 0.271,并且纳米 Fe⁰ 能够使降解菌生长的 OD₆₀₀ 值在整个培养期一直保持较高值。因此,纳米 Fe⁰ 的存在明显有利于降解菌的生长,可以推断,纳米 Fe⁰ 通过氧化产生的二价、三价铁离子为微生物生长提供营养,氧化过程中产生的电子为微生物的生长提供能量^[16,32]。

2.8.2 中间产物联苯对微生物降解 PCB77 的影响

纳米 Fe⁰ 对 PCB77 还原脱氯后生成中间产物联

图 8 纳米 Fe⁰ 对微生物生长的影响Figure 8 Effect of nano Fe⁰ on the growth of strain

苯, 图 9 是外加中间产物联苯对微生物降解 PCB77 的影响。从图中可以看出, 开始反应的前 2 d, 外加联苯体系对 PCB77 的降解效果并没有单一的 PCB77 体系高, 主要是因为: 在 PCB77 和联苯共同作为微生物生长碳源时, 微生物优先选择联苯, 反应初期联苯的加入对 PCB77 的降解起到抑制作用。但随着反应的进行, 微生物在降解联苯的同时, 数量不断增加, 联苯残留量逐渐减少, 直至消耗殆尽, 微生物数量的扩增对降解 PCB77 起到促进作用。反应后期, 外加联苯体系的降解率明显高于 PCB77 单一体系。由此表明, 纳米 Fe⁰ 对 PCB77 还原脱氯后生成的中间产物联苯, 是一种非常重要的促进 PCB77 共代谢的初始底物, 能加快 PCB77 的微生物降解。

3 结论

(1) 通过富集培养的方法从污染土壤中分离出一株多氯联苯降解菌。经纯化, 测序后在 Genbank 上进行同源性比较分析及系统发育树构建, 初步鉴定该菌株为 *Pseudomonas* sp.。

(2) 红壤、黄褐土和砂姜黑土中 PCB77 初始浓度均为 4 mg·kg⁻¹, 随反应时间的增加, 纳米 Fe⁰ 和微生物单一体系及其联合体系中 PCB77 的残留率均不断地降低, 降解过程均可用一级反应动力学方程拟合。

(3) 土壤中 PCB77 自然降解率低, 纳米 Fe⁰ 单一体系对 PCB77 的降解效果好于微生物单一体系, 纳米 Fe⁰ 与微生物联合体系协同降解的效果要明显优于纳米 Fe⁰ 和微生物的单一体系。

(4) 纳米 Fe⁰ 与微生物之间的协同作用机理是: ①纳米 Fe⁰ 对微生物生长有促进作用; ②纳米 Fe⁰ 对 PCB77 还原脱氯后生成的中间产物联苯, 是一种非常重要的促进 PCB77 共代谢的初始底物, 能加快 PCB77 的微生物降解。

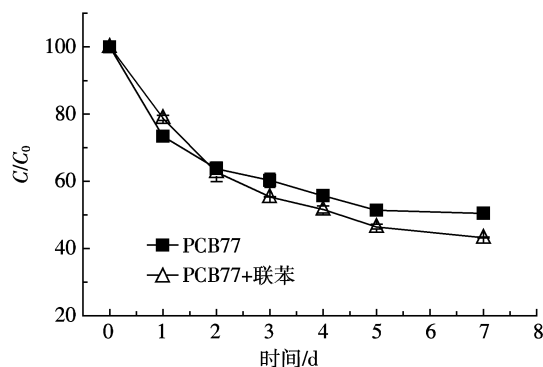


图 9 联苯对微生物降解 PCB77 的影响

Figure 9 Effect of biphenyl on PCB77 degradation by microorganism

参考文献:

- [1] Ueno D, Takahashi S, Tanaka H, et al. Global pollution monitoring of PCBs and organochlorine pesticides using *skipjack tuna* as a bioindicator[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2003, 45: 378-389.
- [2] Srogi K. Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in environmental and human samples: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2008, 6: 1-28.
- [3] Persoon C, Hornbuckle K C. Calculation of passive sampling rates from both native PCBs and depuration compounds in indoor and outdoor environments[J]. *Chemosphere*, 2009, 74: 917-923.
- [4] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. *Ground Water*, 1994, 32(6): 958-967.
- [5] Dombek T, Dolan E, Schultz J, et al. Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111: 21-27.
- [6] Zhang W X. Nanoscale particles for environmental remediation: An overview[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5: 323-332.
- [7] Chang Ming-Chin, Shu Hung-Yee, Hsieh Wen-Pin, et al. Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, 55: 1200-1207.
- [8] Moura F C C, Araujo M H, Costa R C C, et al. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites[J]. *Chemosphere*, 2005, 60: 1118-1123.
- [9] 金盛杨, 王玉军, 李连祯, 等. 纳米与微米级零价铁降解 2, 4, 6-三氯酚动力学比较[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(1): 82-87.
JIN Sheng-yang, WANG Yu-jun, LI Lian-zhen, et al. Comparison of degradation kinetics of 2, 4, 6-trichlorophenol using nanometer- and micrometer-sized Fe⁰[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(1): 82-87.
- [10] 刘菲, 汤鸣皋, 何小娟, 等. 零价铁降解水中氯代烃的实验室研究[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2002, 27(2): 186-188.
LIU Fei, TANG Ming-gao, HE Xiao-juan, et al. Laboratory study of chlorinated hydrocarbons in drinking water using Fe⁰[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geoscience*, 2002, 27(2): 186-188.
- [11] 常春, 祝凌燕, 朱淑贞. 纳米零价铁对 γ-HCH 的降解效果及机理研究[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(2): 167-173.
CHANG Chun, ZHU Ling-yan, ZHU Shu-zhen. Degradation efficiency and mechanisms of γ-hexachlorocyclohexane by nanoscale zero valent

- iron particles[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(2): 167–173.
- [12] 徐新华, 卫建军, 汪大翠. Pd/Fe 及纳米 Pd/Fe 对氯酚的脱氯研究[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(1): 76–80.
- XU Xin-hua, WEI Jian-jun, WANG Da-hui. Studies on dechlorination of chlorophenols with Pd/Fe and nanoscale Pd/Fe[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(1): 76–80.
- [13] 艾尼瓦尔, 王 栋, 周集体. 降解多氯联苯的微生物特性研究进展[J]. *上海环境科学*, 2000, 19(11): 519–522.
- Ainiwaer M, WANG Dong, ZHOU Ji-ti. Study progress on microbe characteristics of polychlorinated biphenyls biodegradation[J]. *Shanghai Environmental Science*, 2000, 19(11): 519–522.
- [14] Zermeno-Eguia Liz J A, Jan-Roblero J, Zavala-Diza de la Serna J, et al. Degradation of polychlorinated biphenyl (PCB) by a consortium obtained from a contaminated soil composed of *Brevibacterium, Pando-raea* and *Ochrobactrum*[J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 2009, 25: 165–170.
- [15] Brown J F, Bedard D L, Brennan M J, et al. Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments[J]. *Science*, 1987, 236: 709–712.
- [16] Fernandez-Sanchez J M, Sawvel E J, Alvarez P J. Effect of Fe⁰ quantity on the efficiency of integrated microbial-Fe⁰ treatment processes[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 823–829.
- [17] 陈 涛, 尹敏敏, 司雄元, 等. 纳米 Fe⁰ 协同微生物对 PCB77 的降解研究[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(2): 317–322.
- CHEN Tao, YIN Min-min, SI Xiong-yuan, et al. Degradation of PCB77 by nano zero-valent iron and microorganism integrated treatment system[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2011, 20(2): 317–322.
- [18] 孙立波, 张兰英, 赵 喆, 等. 一株多氯联苯降解菌的分离鉴定及基因分型[J]. *吉林大学学报: 理学版*, 2007, 45(4): 691–695.
- SUN Li-bo, ZHANG Lan-ying, ZHAO Zhe, et al. Identification and phylogenetic analyses of a PCBs degrading strain[J]. *Journal of Jilin University: Science Edition*, 2007, 45(4): 691–695.
- [19] 赵 喆, 张兰英, 周佳欣. 降解多氯联苯嗜盐菌的分离和降解特性[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2007, 37(2): 380–383.
- ZHAO Zhe, ZHANG Lan-ying, ZHOU Gui-xin. Isolation and degradation characteristics of polychlorinated biphenyls-degrading halophilic bacteria[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2007, 37(2): 380–383.
- [20] 滕 应, 徐 莉, 邹德勋, 等. 多氯联苯复合污染土壤的微生物群落结构多样性变化[J]. *生态环境*, 2007, 16(6): 1688–1693.
- TENG Ying, XU Li, ZOU De-xun, et al. Changes of soil microbial structural diversity in polychlorinated biphenyls mixed polluted soils[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(6): 1688–1693.
- [21] Tsigouri A D, Tyrtzenou A E. Determination of organochlorine compounds (OCPs and PCBs) in fish oil and fish liver oil by capillary gas chromatography and electron capture detection[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2000, 65: 244–252.
- [22] Fröschl B, Stangl G, Niessner R. Combination of micellar extraction and GC-ECD for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1997, 357: 743–746.
- [23] Stottmeister E, Hermenau H, Hendel P, et al. Solid phase extraction / programmed temperature vaporizer (PTV) injection in GC-analysis of toxaphene and PCBs in aqueous samples[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1991, 340: 31–34.
- [24] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 2045–2053.
- [25] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe⁰ particles[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 34(9): 1794–1805.
- [26] 陈少瑾, 梁贺升. 纳米 Co/Fe 脱氯 3, 3', 4, 4'-四氯联苯 (BZ#77)[J]. *环境化学*, 2008, 27(6): 770–774.
- CHEN Shao-jin, LIANG He-shen. Dechlorination of tetrachlorobiphenyl BZ#77 with nanoscale Co/Fe [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(6): 770–774.
- [27] Deng B, Burris D R, Camphell T J. Reductive of vinyl chloride in metallic iron-water systems[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2651–2656.
- [28] Butler E C, Hayes K F. Kinetics of the transformation of trichloroethylene and tetrachloroethylene by iron sulfide[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(12): 2021–2027.
- [29] 司雄元, 司友斌, 陈 涛, 等. 纳米 Fe、Si 体系对 3, 3', 4, 4'-四氯联苯的脱氯降解[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(5): 761–767.
- SI Xiong-yuan, SI You-bin, CHEN Tao, et al. Dechlorinative degradation of 3, 3', 4, 4'-tetrachlorobiphenyl by nanometer-sized Fe and Si [J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(5): 761–767.
- [30] 方国东, 司友斌. 纳米四氧化三铁对 2, 4-D 的脱氯降解[J]. *环境科学*, 2010, 31(6): 1499–1505.
- FANG Guo-dong, SI You-bin. Dechlorination degradation of 2, 4-d by nanoscale Fe₃O₄[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(6): 1499–1505.
- [31] Si Y B, Fang G D, Zhou J, et al. Reductive transformation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by nanoscale and microscale Fe₃O₄ particles[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2010, 45: 233–241.
- [32] 王伟萍, 司友斌, 方国东, 等. 纳米 Fe₃O₄/微生物联合体系对阿特拉津和 2, 4-D 降解的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(2): 375–380.
- WANG Wei-ping, SI You-bin, FANG Guo-dong, et al. Degradation of 2, 4-D and atrazine in soils by nanoscale Fe₃O₄ and microorganism integrated treatment system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(2): 375–380.
- [33] Quensen J F, Tiedje J M, Boyd S A, et al. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by anaerobic microorganisms from sediments[J]. *Science*, 1988, 242: 752–754.
- [34] Furukawa K, Tomizuka N, Kamibayashi A. Effect of chlorine substitution on the bacterial metabolism of various polychlorinated biphenyls [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1979, 38: 301–310.
- [35] Lampron K J, Chiu P C, Cha D K, et al. Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes with elemental iron: the role of microorganisms[J]. *Water Res*, 2001, 35(13): 3077–3084.
- [36] Weather L J, Parkin G F, Alvarez P J. Utilization of cathodic hydrogen as electron donor for chloroform cometabolism by a mixed methanogenic culture[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 880–885.
- [37] Lee T, Tokunaga T, Suyama A, Furukawa K. Efficient dechlorination of tetrachloroethene in soil slurry by combined use of an anaerobic *Desulfotobacterium* sp. strain Y-51 and zero-valent iron[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 92(5): 453–458.