

# 粘土矿物固定化微生物对土壤中阿特拉津的降解研究

汪 玉, 王 磊, 司友斌, 孟雪梅

(安徽农业大学资源与环境学院, 安徽 合肥 230036)

**摘 要:**以粘土矿物为载体,采用吸附挂膜法对已筛选的阿特拉津降解菌株进行固定化,并应用固定化微生物降解土壤中的阿特拉津。结果表明,该菌株在粘土矿物上生长良好,根据菌种生理生化特性、环境扫描电镜图片以及 16S rDNA 基因的相似性分析初步鉴定该菌株为 *Ochrobactrum* sp.。接种降解菌能明显加快阿特拉津在土壤中的降解速率,粘土矿物固定化微生物的降解效果要明显优于游离菌,粘土矿物粒径越小,固定化微生物的降解效果越好,纳米粘土矿物固定化微生物的降解效果要好于原粘土矿物。用一级动力学方程描述阿特拉津在土壤中的降解过程,不同土壤中阿特拉津的降解速率不同。阿特拉津在红壤、砂姜黑土、黄褐土中的降解半衰期( $t_{1/2}$ )分别为 36.9、49.1、55.0 d,投加纳米蒙脱石固定化降解菌后的半衰期则分别为 16.3、25.3、21.7 d。

**关键词:**阿特拉津;微生物固定化;粘土矿物;降解

**中图分类号:**X172 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)11-2401-06

## Biodegradation of Atrazine in Soils by Clay Minerals Immobilized a Degradation Bacterium

WANG Yu, WANG Lei, SI You-bin, MENG Xue-mei

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

**Abstract:** Biodegradation of atrazine in soils by clay minerals immobilized a degradation bacterium were studied. The bacterium which was isolated from activated sludge by enrichment using atrazine as sole source of carbon and nitrogen was preliminarily identified as *Ochrobactrum* sp., according to its physiological-biochemical characteristics, photos of ESEM and the similarity analysis of its 16S rDNA gene sequence. The strains grew well on clay minerals, and reached logarithmic phase at 48 h. The degradation rate of atrazine was larger significantly when adding degradation bacteria into soils. The biodegradation capacity by immobilized microorganism on clay minerals was improved compared with free microorganism. The smaller the particle size of clay minerals, the more the biodegradation of atrazine. The effect of immobilized nano-clay minerals was better than corresponding clays. The degradation of atrazine were 42.47%, 46.19%, 56.31% respectively, after adding free microorganism into vertisol, alfisol and red soil on 28 d. When adding immobilized microorganism by montmorillonite, nano-montmorillonite, the degradation of atrazine were 52.16%, 63.97% in vertisol, 59.28%, 63.91% in alfisol, and 68.03%, 76.59% in red soil. The degradation of atrazine in the soil without microorganism was 29.16% in vertisol, 30.63% in alfisol, 41.47% in red soil. Atrazine degradation in soils could be described by first-order kinetic equation. The effect of degradation varied from different soils. The ( $t_{1/2}$ ) of atrazine was 36.9 d in red soil, 49.1 d in vertisol, and 55.0 d in alfisol without microorganism. When adding immobilized microorganism by nano-montmorillonite, half-life was 16.3 d, 25.3 d, 21.7 d respectively.

**Keywords:** atrazine; immobilization microorganism; clay minerals; degradation

阿特拉津(Atrazine),又名莠去津,属均三氮苯类化合物,是一种广泛使用的三嗪类除草剂,主要用于

田中阔叶杂草及禾本科杂草的防除<sup>[1]</sup>。阿特拉津虽然是一种低毒选择性除草剂,但由于其在土壤中的半衰期长达 4~57 周,且土壤中的弱吸附使其具有较强的移动性,而阿特拉津结构稳定,难以降解,其带来的环境问题日趋严重<sup>[2-3]</sup>。

固定化细胞技术是指用物理或化学的手段将游离细胞定位于限定的空间区域,并使其保持催化活性、反复使用的方法,其中的吸附法具有吸附性能强

收稿日期:2009-04-22

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

作者简介:汪 玉(1983—),女,硕士生,主要从事环境污染生物修复方面的研究。

通讯作者:司友斌 E-mail:ybsi2002@yahoo.com.cn

而又合乎细胞的生理条件的优点。固定化微生物降解速度快、降解效率高,具有游离菌无法比拟的优点,如:固定化菌种被固定在载体内可以免受外界有毒物质浓度过高而造成的伤害;载体本身的环境有利于内部菌种的增殖,达到较高的菌种浓度。

近几年来纳米技术在环境修复中越来越受到关注<sup>[4]</sup>。本文选择土壤中普遍存在的粘土矿物蒙脱石及纳米级蒙脱石为载体,在实验室条件下,对从农药厂污泥中分离得到的一株能以阿特拉津为唯一碳氮源的降解菌进行固定化,应用固定化微生物降解土壤中的阿特拉津。研究结果将为农田农药污染的生物修复提供理论基础,也为土壤残留农药快速降解提供新的途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

实验所用原粘土矿物为蒙脱石(用钠离子饱和),纳米粘土矿物为纳米蒙脱石。供试粘土矿物基本理化性状见表 1。

表 1 供试粘土矿物基本理化性状

Table 1 Physical and chemical properties of the tested clay minerals

| 粘土矿物  | 粒径/ $\mu\text{m}$ | 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 产地或供应商     |
|-------|-------------------|--------------------------------------|------------|
| 蒙脱石   | <2                | 245                                  | 江苏江宁       |
| 纳米蒙脱石 | 0.002             | 365                                  | 浙江三鼎科技有限公司 |

供试土壤为黄褐土、红壤、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 2。

表 2 供试土壤理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of the tested soils

| 土壤   | 采样地点 | pH   | 有机质/<br>$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 阳离子交换量/<br>$\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 机械组成/% |       |       |
|------|------|------|---------------------------------------|---------------------------------------------|--------|-------|-------|
|      |      |      |                                       |                                             | 粘粒     | 粉粒    | 砂粒    |
| 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 |
| 红壤   | 江西鹰潭 | 4.95 | 17.6                                  | 7.03                                        | 56.23  | 21.27 | 24.87 |

实验所用阿特拉津由安徽省化工研究院提供(纯度大于 95%)。试剂均为分析纯,高效液相色谱(HPLC)分析所用甲醇为色谱纯。

扫描电镜分析:采用 XL-30 型环境扫描电镜(ESEM),工作条件为环境温度 5℃、相对湿度 65%。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 菌株的分离、鉴定及菌悬液制备

称取污泥 5 g 加入 100 mL 基础无机盐培养液中<sup>[5]</sup>

(阿特拉津浓度为  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡培养。每隔 7 d 移取振荡后的培养液 10 mL 转接至 100 mL 新鲜无机盐培养液中(阿特拉津浓度分别为 100、200、300、400、500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),继续进行培养,1 周转接 1 次。连续培养后取 1 mL 稀释涂布于添加  $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  阿特拉津的基础培养基平板上,置于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温培养箱中培养。24 h 后观察菌落生长情况,挑取有透明圈的单菌落,连续划线纯化培养 3 次,得到纯化菌株。

无菌条件下加入 2 mL 0.90% 无菌生理盐水于培养 48 h 的菌种培养皿平行振荡,并用接种环轻轻刮取表面的菌落,即成粗制菌悬液,将其转移到液体培养基中  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  培养 48 h。将取出的发酵液立即在  $4\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  下离心 10 min,收集湿菌体,用无菌生理盐水洗 3 次,然后用无菌生理盐水与湿菌体混匀,控制菌体浓度为每毫升约  $10^9$  个。制得的菌悬液  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  保存备用。

取菌悬液 2 mL 加入阿特拉津含量为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的无机盐培养液中,分别于 1、2、3、4、5、7 d 取样测菌种生长量( $\text{OD}_{600}$ )及对阿特拉津的降解率。设平行样。

#### 1.2.2 固定化微生物的制备

称取蒙脱石、纳米蒙脱石 0.100 g 于 150 mL 锥形瓶中,分别加入 2 mL 菌悬液,在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的条件下振荡培养 1 d,使微生物吸附挂膜。

#### 1.2.3 粘土矿物固定化微生物的生长及其对阿特拉津的降解

将制备好的固定化微生物投入阿特拉津含量为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的无机盐培养液中,分别于 1、2、3、4、5、7 d 取样测菌种生长量( $\text{OD}_{600}$ )及对阿特拉津的降解率。固定化菌种生长量测定采取粘土矿物溶液、无机盐培养液为对照,设平行样。

#### 1.2.4 粘土矿物固定化微生物对土壤中阿特拉津的降解

将一定量的阿特拉津丙酮溶液加入土壤中,充分混匀,待丙酮挥发后,使土壤中阿特拉津含量为  $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,静置平衡 24 h。

称取 10 g 上述阿特拉津污染土壤于锥形瓶中,分别加入 0.100 g 蒙脱石及纳米蒙脱石固定化菌(对照处理加入同体积的游离菌),用蒸馏水调整并保持土壤含水量为最大持水量的 70%<sup>[6]</sup>,在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、避光条件下培养<sup>[7]</sup>,不同时间间隔(1、4、7、14、21、28 d)取样<sup>[8]</sup>。设平行样。土壤中的阿特拉津用甲醇提取( $M$  土壤: $V$  甲醇=1:2 时,阿特拉津添加回收率为 87.2%),HPLC 分析测定。

### 1.3 阿特拉津的 HPLC 测定条件与数据分析

阿特拉津的测定采用 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。操作条件<sup>[5]</sup>: C18 Hypersil ODS 色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相甲醇/水=85/15 (V/V), 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 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 4.1 min。

降解过程用一级动力学方程拟合<sup>[8]</sup>:  $C = C_0 e^{-kt}$  式中:  $C$  为经过时间  $t$  后阿特拉津的浓度, mg·kg<sup>-1</sup>;  $C_0$  为反应体系阿特拉津的初始浓度, mg·kg<sup>-1</sup>;  $k$  为一级反应速率常数, d<sup>-1</sup>;  $t$  为反应时间, d。

降解半衰期的表达式:  $t_{1/2} = 0.693/k$  式中:  $t_{1/2}$  为阿特拉津降解半衰期, d。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阿特拉津降解菌的分离与鉴定

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 mg·L<sup>-1</sup> 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, 浅黄色, 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。菌株的最佳 pH 值为 8.0~9.0, 最适生长温度是 20~30 ℃ 之间。如图 1 所示, 该菌株 48 h 时达到对数生长期, 此时对阿特拉津的降解率达到 47.08%。根据菌株的 ESEM 图发现, 菌株为具平行边和圆端的杆菌 (图 2)。16S rDNA 基因鉴定结果表明, 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

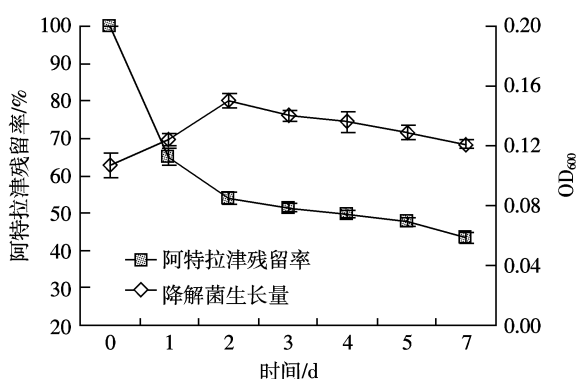


图1 阿特拉津降解菌的生长及降解曲线

Figure 1 Cell growth of bacteria strain and resultant depletion of atrazine

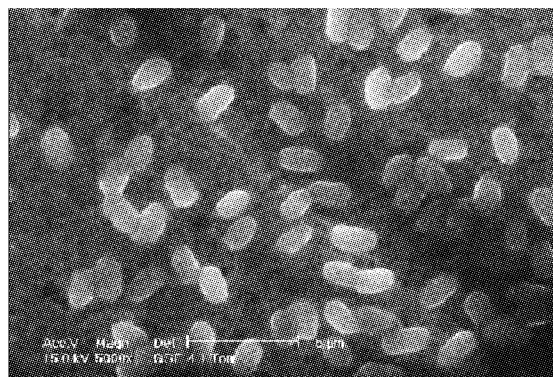


图2 降解菌电镜图

Figure 2 ESEM of microorganism

性。结合形态及生理生化鉴定结果, 该菌株被初步鉴定为 *Ochrobactrum* sp.。

### 2.2 粘土矿物固定化微生物特性研究

#### 2.2.1 粘土矿物固定化微生物的生长及降解曲线

粘土矿物固定化微生物的生长曲线及其对阿特拉津的降解曲线如图 3 所示。固定化微生物在 48 h 时达到对数生长期, 此时固定化微生物对阿特拉津的降解率达到 63.88%。这是因为本文依据带电的微生物细胞和载体之间的静电作用<sup>[9]</sup>, 使微生物细胞固定。当载体与细胞悬浮液混合后, 细胞便吸附在载体的表面, 因为载体是惰性的, 并且没有化学试剂参与过程, 所以不会影响细胞的生长, 也不会影响细胞的特性和活力。固定化后的菌种密度高、反应速度快、耐毒害能力强, 能长期保持活性。但是结合强度低, 细胞易脱落。

#### 2.2.2 粘土矿物固定化微生物的环境扫描电镜图

粘土矿物固定化阿特拉津降解菌的环境扫描电镜如图 4 所示。粘土矿物对土壤中的阿特拉津具有较

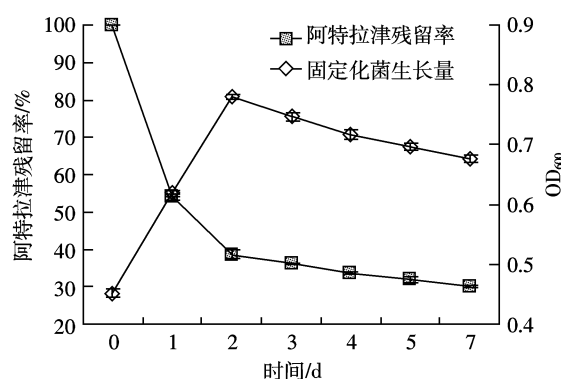
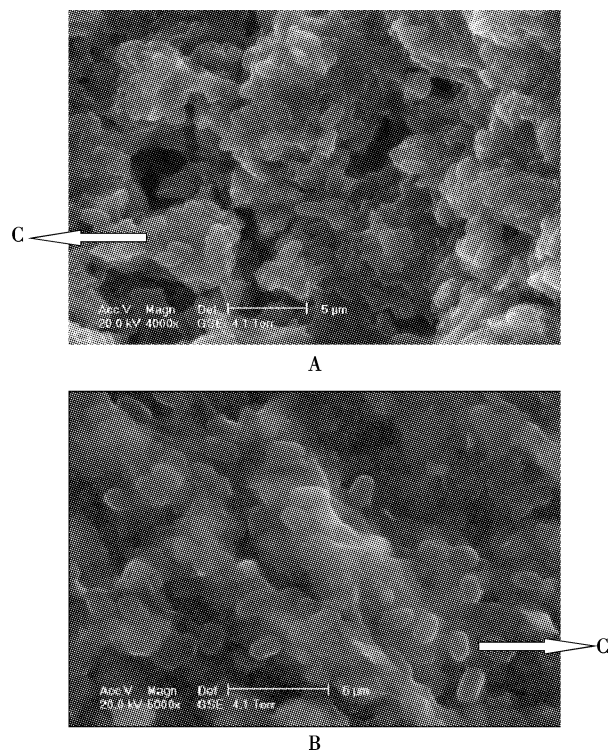


图3 粘土矿物固定化微生物生长及降解曲线

Figure 3 The curves of immobilized microorganism in clay mineral and degradation of atrazine

强的吸附能力<sup>[10]</sup>,独特的团聚性及分散性,降解菌高密度地镶嵌在粘土矿物的团聚体表面上或进入团聚体内部。当粘土矿物吸附阿特拉津时,固定在团聚体上的降解菌便会高效率降解阿特拉津。



A.蒙脱石固定化微生物 B.纳米蒙脱石固定化微生物 C.阿特拉津降解菌

图4 粘土矿物固定化微生物电镜图

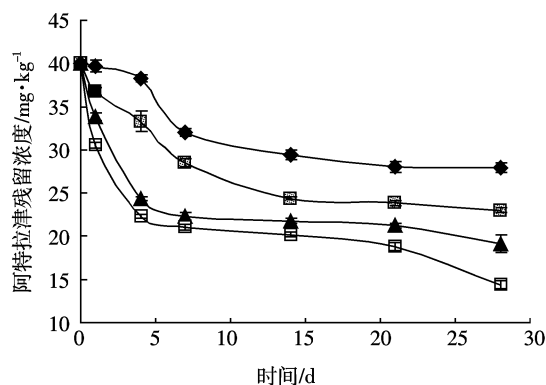
Figure 4 ESEM of clay minerals and immobilized microorganism in clay minerals

### 2.3 粘土矿物固定化微生物对土壤中阿特拉津的降解动力学

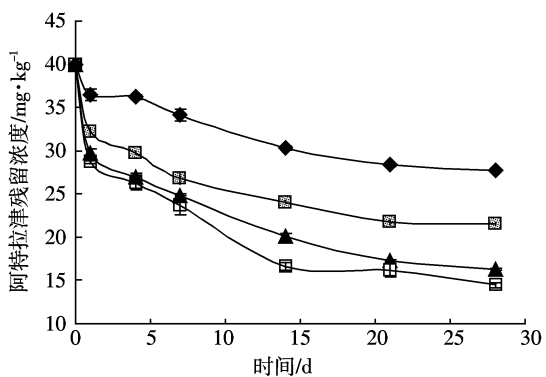
如图5以及表3所示,在3种不同类型土壤中,接种降解菌能明显加快阿特拉津在土壤中的降解速率,粘土矿物固定化微生物的降解效果要明显优于游离菌,粘土矿物粒径越小,固定化微生物的降解效果越好,纳米粘土矿物固定化微生物的降解效果要好于原粘土矿物。

在阿特拉津的环境归趋中,土壤中阿特拉津的生物降解非常重要,阿特拉津高效降解菌的投加可以明显加速土壤中阿特拉津的降解。而固定化后的菌种密度高、反应速度快、耐毒害能力强,所以粘土矿物固定化微生物的降解效果要明显优于游离菌。但随着时间的增长阿特拉津降解率有所减缓,这可能是由于降解产物的不断积累对细菌产生了钝化作用。对微生物的固定化已有不少学者进行了研究,刘虹等在低温条件

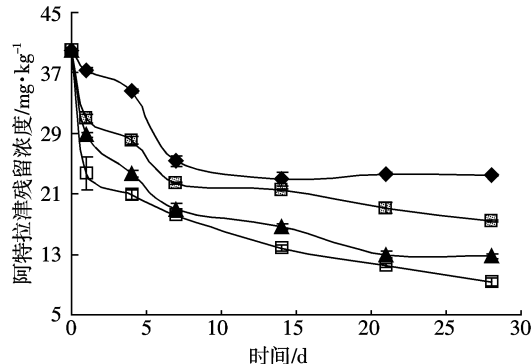
A.砂姜黑土(Vertisol)



B.黄褐土(Alfisol)



C.红壤(Red soil)



◆-对照 □-游离菌 ▲-蒙脱石固定化菌 □-纳米蒙脱石固定化菌

图5 粘土矿物固定化微生物对土壤中阿特拉津的降解

Figure 5 Biodegradation of atrazine in soils by clay minerals immobilized a degradation bacterium

下利用活性炭吸附固定技术对水体中阿特拉津降解菌进行固定,结果表明采用固定化技术的处理效果比悬浮态的效果明显提高<sup>[11]</sup>;李颖等以聚乙烯醇为包埋材料进行阿特拉津降解菌种的固定化,发现固定化后对阿特拉津的降解速度明显高于游离菌<sup>[12]</sup>;中科院沈阳应用生态研究所采用聚乙烯醇包埋土著优势菌降解含多环芳烃的污染土壤,结果表明,经过固定后的细菌和真菌对菲、芘的降解明显高于土著游离菌<sup>[13]</sup>。

对表4中浓度与时间的关系式进行回归分析发

表 3 不同土壤中阿特拉津降解率(28 d)

Table 3 Degradation of atrazine in different soils(28 d)

| 土壤   | 样品        | 阿特拉津残留浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ | 阿特拉津降解率/% |
|------|-----------|--------------------------------------------|-----------|
| 砂姜黑土 | 对照        | 28.34                                      | 29.16     |
|      | 游离菌       | 23.01                                      | 42.47     |
|      | 蒙脱石固定化菌   | 19.14                                      | 52.16     |
|      | 纳米蒙脱石固定化菌 | 14.41                                      | 63.97     |
| 黄褐土  | 对照        | 27.75                                      | 30.63     |
|      | 游离菌       | 21.53                                      | 46.19     |
|      | 蒙脱石固定化菌   | 16.29                                      | 59.28     |
|      | 纳米蒙脱石固定化菌 | 14.44                                      | 63.91     |
| 红壤   | 对照        | 23.41                                      | 41.47     |
|      | 游离菌       | 17.48                                      | 56.31     |
|      | 蒙脱石固定化菌   | 12.79                                      | 68.03     |
|      | 纳米蒙脱石固定化菌 | 9.36                                       | 76.59     |

现,其相关系数都在 0.90 左右,故可以用一级动力学方程来描述阿特拉津在土壤中的降解动力学过程。从表 3 可以看出:比较未灭菌土壤中阿特拉津的降解半衰期,由于土壤环境条件的不同其降解速率也有很大的差异。阿特拉津在红壤、砂姜黑土、黄褐土中的降解半衰期( $t_{1/2}$ )分别为 36.9、49.1、55.0 d,这与 Brian M Jenks 等所做的在土壤表层 0~30 cm 阿特拉津的半衰期为 37 d 结果相似<sup>[8]</sup>;而投加纳米蒙脱石固定化降解菌后的半衰期则分别为 16.3、25.3、21.7 d。比较粘土矿物固定化微生物对土壤中的阿特拉津的降解,固定化的效果明显强于游离菌的效果,纳米粘土矿物固定

化降解菌后,对土壤中的阿特拉津降解速度快、降解效率高。这是因为其具有巨大的表面积,对阿特拉津吸附能力强于普通微米级蒙脱石<sup>[10]</sup>。纳米材料固定化已有学者进行研究,例如 Niyaz Mohammad Mahmoodi 等利用固定化纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒光催化降解水溶液中的丁草胺,结果表明该方法对于污染水体中丁草胺的去除非常有效<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

(1)根据该阿特拉津降解菌株的生理生化特性、环境扫描电镜图片以及 16S rDNA 基因的相似性分析初步鉴定该菌株为 *Ochrobactrum* sp.。

(2)该阿特拉津降解菌株在粘土矿物上生长良好,对阿特拉津的降解率达到 63.88%。

(3)接种降解菌能明显加快阿特拉津在土壤中的降解速率,粘土矿物固定化微生物的降解效果要明显优于游离菌,粘土矿物粒径越小,固定化微生物的降解效果越好,纳米粘土矿物固定化微生物的降解效果要好于原粘土矿物。用一级动力学方程描述阿特拉津在土壤中的降解过程,不同土壤中阿特拉津的降解速率不同。阿特拉津在红壤、砂姜黑土、黄褐土中的降解半衰期( $t_{1/2}$ )分别为 36.9、49.1、55.0 d,投加游离菌的半衰期分别为 28.1、35.9、36.3 d,投加纳米蒙脱石固定化降解菌后的半衰期则分别为 16.3、25.3、21.7 d。

### 参考文献:

- [1] 化学工业出版社. 中国化工产品大全(下卷):除草剂[M]. 北京:化学工业出版社, 1994.  
Chemical Industry Press. Encyclopedia of chemical products in China: Herbicide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994.
- [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]. *J Toxicol Environ Health*, 1994, 43: 169-182.
- [3] Friedmann A S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure[J]. *Reproductive Toxicology*, 2002, 16: 275-279.
- [4] Tratnyek P G, Johnson R L. Nanotechnologies for environmental cleanup [J]. *Nanotoday*, 2006, 1(2): 44-48.
- [5] 孟雪梅. 多孔木炭固定化微生物对土壤中阿特拉津的吸附与降解研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2007.  
MENG Xue-mei. Adsorption and degradation of atrazine in soil by the charcoal enriched with consortia of degradation bacteria[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2007.
- [6] Lee T, Tokunaga T, Suyama A, Furukawa K. Efficient dechlorination of tetrachloro-ethylene in soil slurry by combined use of an *Anaerobic*

表 4 不同土壤中阿特拉津降解半衰期

Table 4 Half-life  $t_{1/2}$  of atrazine in different soils

| 土壤   | 样品        | 动力学方程                  | $k$     | $t_{1/2}/\text{d}$ | $r$  |
|------|-----------|------------------------|---------|--------------------|------|
| 砂姜黑土 | 对照        | $y=38.684e^{-0.0141x}$ | 0.014 1 | 49.1               | 0.92 |
|      | 游离菌       | $y=36.077e^{-0.0193x}$ | 0.019 3 | 35.9               | 0.92 |
|      | 蒙脱石固定化菌   | $y=31.465e^{-0.0206x}$ | 0.020 6 | 33.6               | 0.81 |
|      | 纳米蒙脱石固定化菌 | $y=30.490e^{-0.0274x}$ | 0.027 4 | 25.3               | 0.87 |
| 黄褐土  | 对照        | $y=37.833e^{-0.0126x}$ | 0.012 6 | 55.0               | 0.96 |
|      | 游离菌       | $y=33.639e^{-0.0191x}$ | 0.019 1 | 36.3               | 0.91 |
|      | 蒙脱石固定化菌   | $y=32.314e^{-0.0280x}$ | 0.028 0 | 24.8               | 0.94 |
|      | 纳米蒙脱石固定化菌 | $y=31.457e^{-0.0319x}$ | 0.031 9 | 21.7               | 0.93 |
| 红壤   | 对照        | $y=35.439e^{-0.0188x}$ | 0.018 8 | 36.9               | 0.84 |
|      | 游离菌       | $y=32.208e^{-0.0247x}$ | 0.024 7 | 28.1               | 0.91 |
|      | 蒙脱石固定化菌   | $y=29.944e^{-0.0361x}$ | 0.036 1 | 19.2               | 0.92 |
|      | 纳米蒙脱石固定化菌 | $y=27.866e^{-0.0425x}$ | 0.042 5 | 16.3               | 0.93 |

- Desulfitobacterium* sp. Strain Y-51 and Zero-Valant Iron[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 5:453-458.
- [7] Jenks B M, Roeth F W, Martin A R, McCallister D L. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation[J]. *Weed Science*, 1998, 46:132-138.
- [8] You -bin Si, Sheng -qiang Wang, Jing Zhou, et al. Leaching and degradation of ethametsulfuron-methyl in soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 60:601-609.
- [9] 张业录, 李 群, 谭国民, 等. 固定化白腐菌技术在漂白废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2000; 20(12): 5-8.
- Zhang Ye-lu, Li Qun, Tan Guo-min, et al. Application of immobilized white-rot fungus technique to bleach effluent treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2000, 20(12): 5-8.
- [10] 汪 玉, 司友斌. 纳米粘土矿物对阿特拉津的吸附-解吸特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1):125-129.
- WANG Yu, SI You-bin. Adsorption and desorption of atrazine on nanoscale clay minerals [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1):125-129.
- [11] 刘 虹, 张兰英, 刘 娜, 等. 低温下固定化微生物降解水体中阿特拉津的效果[J]. 吉林大学学报, 2008, 38(6):1027-1031.
- LIU Hong, ZHANG Lan-ying, LIU Na, et al. Effect of biodegradation of atrazine in the waterbody by immobilized microorganism in low temperature[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2008, 38(6):1027-1031.
- [12] 李 颖, 李 婧, 温雪松, 等. 聚乙烯醇固定化的微球菌 AD3 对除草剂阿特拉津的生物降解[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(5):416-422.
- LI Ying, LI Jing, WEN Xue-song, et al. Biodegradation of herbicide atrazine by PVA-immobilized *Micrococcus Luteus* AD3[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2006, 22(5):416-422.
- [13] 王 新, 李培军, 巩宗强, 等. 采用固定化技术处理土壤中菲、芘污染物[J]. 环境科学, 2002, 23(3):84-87.
- WANG Xin, LI Pei-jun, GONG Zong-qiang, et al. The degradation of phenanthrene and pyrene contaminated soil with immobilized technique[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(3):84-87.
- [14] Mahmoodi N M, Arami M, Limaee NY, et al. Nanophotocatalysis using immobilized titanium dioxide nanoparticle Degradation and mineralization of water containing organic pollutant: Case study of Butachlor[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(5):797-806.