

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.06.017

多氯联苯微生物厌氧脱氯研究进展*

许 妍** 傅大放

(东南大学土木工程学院, 南京, 210096)

摘 要 多氯联苯是一种典型的持久性有机污染物,其在环境中的转化归趋备受关注.在厌氧条件下,多氯联苯可以通过微生物脱氯进行降解,该降解方式虽然广泛存在于自然界中,但是受生物地球化学因素的影响较大,调控较为复杂.本文对多氯联苯的厌氧微生物脱氯降解进行综述,讨论了脱氯路径和自然界中 8 种主要脱氯历程;脱氯微生物及相关的微生物还原脱卤酶;影响脱氯速率、程度和历程的主要物理和地球化学因素(温度、pH 和氧化还原水平、碳源、电子受体、电子供体及抑制剂).最后分析了多氯联苯厌氧脱氯研究中存在的问题并对其前景进行展望.

关键词 多氯联苯, 微生物, 厌氧还原脱氯, 脱氯历程, 还原脱卤酶.

A review on microbial-catalyzed reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls

XU Yan** FU Dafang

(School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing, 210096, China)

Abstract: Polychlorinated biphenyls (PCBs) are typical persistent organic pollutants. Their fate in the environment is of great concern. Under anaerobic conditions, certain microorganisms are capable of removing chlorine atoms from PCB molecule. However, although microbial-catalyzed reductive dechlorination is believed to take place in natural sediments, PCB dechlorination activities are influenced by many biogeochemical properties, which make it difficult to control. In this review, dechlorination pathways and eight existing dechlorination processes are discussed, as well as PCB dechlorinating microorganisms, reductive dehalogenases, physical and geochemical factors (temperature, pH and redox level, available carbon sources, competing electron accepters, supplemented electron donors and inhibitors). Moreover, difficulties on drawing general conclusions about PCB dechlorination are discussed, as well as the perspective on the application of anaerobic dechlorination in *in situ* remediation.

Keywords: PCB, microorganism, anaerobic reductive dechlorination, dechlorination process, dehalogenase.

多氯联苯(Polychlorinated biphenyls 简称 PCBs)由两个相连的苯环和 10 个可能的取代位上的 1 到 10 个氯原子组成,共包含 209 种单体分子,经典分子式为 $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ($n=1-10$).因其在化学稳定性、热稳定性、疏水性、阻燃性、绝缘性上都有卓越表现,从 1929 年开始被广泛用做变压器油、稳定剂等^[1].然而,多氯联苯存在着致畸、致癌、致突变等风险,在微克级别就会对生态环境产生负面影响^[2-3].目前,多氯联苯已被联合国规划署(UNEP)和美国环保署(USEPA)等列入优先控制污染物黑名单.据统计,全球

2013 年 10 月 10 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(41301546); 水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-008); 江苏省太湖治理科研课题(TH2012207)资助.

** 通讯联系人, Tel: 025-83790857; E-mail: xuxucalmm@seu.edu.cn

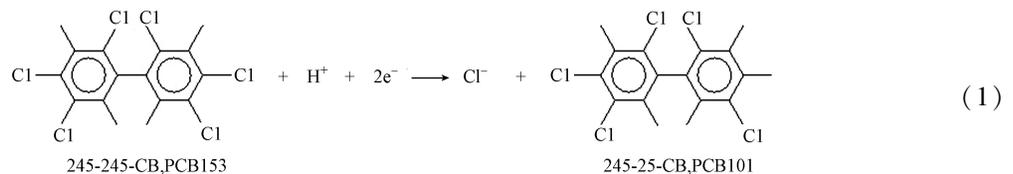
在上个世纪已生产和使用了大约 130 万吨的多氯联苯^[4].多氯联苯进入环境体系后保持稳定状态,广泛分布于底泥、土壤、水体和空气中,并通过食物链在生物体中富集.其疏水的特点使得底泥和土壤吸附是多氯联苯的主要归趋模式.

研究发现高温、高压、强碱性环境、光催化、金属催化、电化学催化等均能够有效降解多氯联苯,但成本较高,无法运用于大尺度的原位修复.上世纪 80 年代,Brown 等^[1]发现多氯联苯可以被底泥中的某些厌氧微生物降解,并把该研究结果发表在《Science》上.从生物地球化学角度看,多氯联苯有两种微生物降解方式,一种是好氧化,另外一种是厌氧脱氯.好氧化通过双加氧酶将 O₂ 加到联苯环上,脱氢生成邻苯二酚,接着打开苯环.厌氧脱氯则不破环苯环结构,在脱氯过程中,多氯联苯分子上的氯原子逐步被氢原子取代,最终产物为联苯.然而在底泥这样的厌氧环境中,好氧化过程难以实现.因此,厌氧脱氯是底泥环境中微生物修复的主要方法.多氯联苯的微生物厌氧脱氯研究得到广泛开展,本文主要介绍其研究成果并对前景进行展望.

1 PCB 厌氧脱氯路径和脱氯历程

PCB 厌氧脱氯虽然未打开苯环,但是可以降低 PCB 的浓度和含氯量,从而减轻其环境危害.

PCB 脱氯路径(Dechlorination pathway)定义为氢原子取代多氯联苯分子上的一个氯原子生成较原 PCB 分子少一个氯原子的新多氯联苯分子.脱氯路径的半反应如下:



在反应中 PCB 充当了电子受体,因而该反应为还原反应.理论上,209 种多氯联苯共有 840 种代谢路径^[5],但在实际化学分析中发现,大部分情况下,间位(*meta*,即联苯环上的 3、5 取代位)和对位(*para*,即联苯环上的 4 取代位)上的氯原子较容易被取代,而邻位(*ortho*,即联苯环上的 2、6 取代位)上的氯原子不能被取代.邻位脱氯虽然较为困难,也并非完全不能进行,一些研究者曾在实验中找到邻位脱氯存在的证据^[6-8].

值得注意的是,环境样品中 PCB 分布情况(PCB distribution pattern)不是经由某个单一的脱氯路径得到的,而是由一系列不同脱氯路径组合反应得到的^[1,9-10].通常把形成某种特定 PCB 分布所经历的所有脱氯路径的组合称为脱氯历程(Dechlorination process).至今共发现 8 种脱氯历程,它们分别是历程 H、H'、M、N、Q、P、LP 和历程 T^[10-15].表 1 总结了 8 种脱氯历程的特征规律.一般来说,环境样品中其他特殊的 PCB 分布被认为是这 8 种历程中的几个共同作用的结果^[10].8 种脱氯历程中共包含 108 个脱氯路径,其中 71 个脱氯路径在一个以上的脱氯历程中出现^[5].Hughes 等^[5]研究发现脱氯历程的总结规律和实际观察到的脱氯路径并不完全相符.他们提出了以目标氯原子在联苯上的位置以及其两侧氯原子构型为基础建立分类树(Classification tree)模型来描述 8 种脱氯历程.该模型能够更好地拟合环境样品中 PCB 分布情况,但是涉及的路径也增加 486 个,其可靠性尚需大量 PCB 脱氯实验来验证.

2 PCB 脱氯微生物和还原脱卤酶

脱氯微生物的存在是 PCB 厌氧脱氯的根源.自然界中原有天然的有机氯化物,在长期的自然选择压力下,一些微生物如 *Dehalococcoides*、*Desulfitobacterium* 和部分 δ 变形菌亚门(δ -Proteobacteria)、 ϵ 变形菌亚门(ϵ -Proteobacteria)中的细菌利用这些有机氯物质作为终端电子受体、碳源和(或)能量源,进行生长代谢^[17-18].科学家普遍认为 PCBs 在地球上生产使用的时间仅有 80 多年,无法进化出全新的降解微生物.上世纪 90 年代,Rhee 等^[19]发现未受 PCB 污染的底泥中微生物同样具备 PCB 脱氯能力并率先提出环境中存在具有普适性的脱氯微生物/脱氯酶的假设.该假设得到 Assafanid 等^[20]的支持,他们发现一些过渡金属辅酶如 B12 对多种有机氯化物均有脱氯功能.虽然不能产生全新的脱氯微生物,PCB 的存在可以诱导新的 PCB 单体特异脱氯酶的合成^[10,16].研究发现,不同环境下 PCB 脱氯微生物群落差异很大^[10,19,21],PCB 厌氧脱氯被认为是一系列 PCB 单体特异和非特异脱氯微生物共同作用的结果^[10,22].

表 1 8 种脱氯历程特征*

Table 1 Characteristics of eight dechlorination processes

历程	包含路径数	目标氯原子特征	发现地点
H	22	四氯、五氯、六氯和七氯联苯同系物中有侧位氯取代的对位氯原子(34-, 245-, 345-, 2345-) 和两侧氯取代的间位氯原子(234-, 2346-)	美国哈德逊河
H'	22	二氯、三氯和四氯联苯同系物中有侧位氯取代的对位氯原子(34-, 245-, 2345-) 和有邻位氯取代的间位氯原子(23-, 234-)	美国新百德福德 美国哈德逊河
M	17	二氯、三氯和四氯联苯同系物中有侧位氯取代的间位氯原子(23-, 34-, 234-, 236-) 和无侧位氯取代的间位氯原子(3-, 25-)	美国银河 美国哈德逊河
N	29	五氯、六氯、七氯、八氯和九氯联苯同系物中有侧位氯取代的间位氯原子(234-, 236-, 245-, 2345-, 2346-, 23456-)	美国银河 美国哈德逊河 美国伍兹塘
Q	22	二氯、三氯和四氯联苯同系物中有侧位氯取代的对位氯原子(34-, 245-), 无侧位氯取代的对位氯原子(4-, 24-, 246-) 和有侧位氯取代的间位氯原子(23-)	美国哈德逊河
P	28	四氯、五氯和六氯联苯中有相侧位氯取代的对位氯原子(34-, 234-, 245-, 2345-, 23456-)	美国伍兹塘
LP	33	有相邻氯的对位氯原子(34-, 245-) 和无侧位氯取代的对位氯原子(4-, 24-, 246-), 有时还包括有侧位氯取代的间位氯原子(23-, 234-, 235-)	美国胡萨托尼克河
T	6	七氯和八氯联苯同系物中有侧位氯取代的间位氯原子(2345-)	美国伍兹塘

*: 此表修订自文献[5,8,16].

2.1 PCB 脱氯微生物

脱氯微生物在总微生物群中占的比例通常非常低(<1%), 鉴别和分离的难度较大^[23-24]. 近十几年来, 非培养微生物基因指纹图谱技术和克隆技术的应用有效地解决了鉴别难的问题. 首个鉴别出的 PCB 脱氯菌被命名为 *ortho-17(o-17)*, 它能够脱去 PCB65 (2356-CB) 上的邻位氯原子^[7]. 一年后, 第 2 种 PCB 脱氯菌 *Dehalobium chloroercia* 菌株 DF-1 被发现可以催化脱去 PCB61 (2345-CB) 上有两侧氯取代的氯原子^[25]. 到 2008 年, DF-1 被成功分离但必须有硫还原菌 *Desulfovibrio* spp. 作为共生菌存在^[26]. *Dehalococcoides ethenogenes* 菌株 195 也是一种被成功分离的 PCB 脱氯菌菌株, 其作用和 *Dehalobium chloroercia* 菌株 DF-1 类似, 可以脱去有两侧氯取代的间位或对位氯原子^[27]. 除了以上 3 种 PCB 单体特异性强的脱氯菌外, 还发现 1 种可以作用于 43 种 PCB 单体的脱氯菌 *Dehalococcoides* sp. 菌株 CBDB1, 其脱氯历程基本符合历程 H 的特征, 说明单一脱氯菌也可能含有多种不同的脱氯酶^[22]. 在复杂的环境样品中, 脱氯微生物群落的估算可采用定量 PCR 的方法, 2012 年, Xu 等^[28]首次报道了脱氯相关微生物 *Chloroflexi* (包含 *Dehalococcoides* 和 *o-17/DF-1*)、*Dehalococcoides* 以及 *o-17/DF-1* 在沉积龄超过 40 年的底泥柱中沿深度(沉积时间)的存在情况, 发现脱氯微生物数量和各层 PCBs 的总量以及地球化学因素存在相关性, 且沉积越久 PCB 脱氯程度越高.

2.2 还原脱卤酶

Dehalococcoides 属细菌的 16S rRNA 基因相似度非常高(>98%), 很难从 16S rRNA 基因序列的差异来理解脱氯行为的多样化, 科学家转而关注 *Dehalococcoides* 脱卤酶 (*rdh*) 基因^[29]. *Dehalococcoides ethenogenes* 菌株 195 中有 17 种还原脱卤酶基因, 其中的 14 种与 *Dehalococcoides* sp. 菌株 CBDB1、菌株 BAV1 和菌株 FL2 的脱卤酶基因高度相关, 但却没有完全相同的脱卤酶基因, 这个发现解释了脱氯路径和历程的多样性^[27,30]. Park 等^[18]研究了 12 种在 *Dehalococcoides ethenogenes* 菌株 195 和 *Dehalococcoides* sp. 菌株 CBDB1 具有普遍性的脱卤酶, 结果显示其中的两种 *rdh04* 和 *rdh05* 在研究的 PCB 底泥微环境中起到显著作用, 同时也发现 PCB 体系中如果存在其他降解诱导物如四氯苯, 这两种脱氯酶均不起作用. 总之, 脱卤酶是影响 PCB 降解的最直接因素, 其作用特点和规律尚有待深入探讨.

3 PCB 脱氯的影响因素

PCB 厌氧脱氯的速率、脱氯程度和脱氯历程等受到多种物理和地球化学因素的影响, 其中研究较多的有温度、pH 和氧化还原水平、碳源、电子供体、电子受体以及抑制物.

3.1 温度

温度不仅决定了 PCB 在各相之间的迁移分配, 更控制了脱氯反应动力学^[16]. 在对伍兹塘中 PCB 混

合物 Aroclor1260 的降解研究中发现,温度改变反应速率和反应历程. 8 ℃—30 ℃时历程 N(间位脱氯)为主导;12 ℃—34 ℃范围内历程 P(对位脱氯)为主,且温度越高反应速率越快;18 ℃—30 ℃范围内也有历程 LP(无侧位氯取代的对位脱氯)存在;在 50 ℃—60 ℃的高温条件下脱氯沿历程 T(脱 2345-基团上的间位氯)进行^[6, 14, 31]. Tiedje 等^[32]发现在哈德逊河中,温度低于 12 ℃或高于 37 ℃均无 PCB 脱氯发生.也就是说,冬季低温下 PCB 脱氯停止.一般认为,温度可能是通过改变不同脱氯菌种的生长速率或脱氯酶的活性来影响脱氯行为的.

3.2 pH 和氧化还原反应水平

pH 的变化对 PCB 脱氯速率影响显著,尽管在 pH 5—8 的范围内 PCB 脱氯都能够进行,但最大速率都出现在典型底泥 pH 7—7.5 范围之间.除了速率,脱氯位置也和 pH 值有一定关系,对位脱氯发生在 pH 6—8 之间;邻位脱氯在 pH 6—7.5 范围内进行;仅有间位脱氯受 pH 影响较少^[16].pH 影响脱氯的原因可能有 3 个:(1)pH 改变 PCB 在底泥介质上的吸附行为,从而影响 PCB 的生物利用性^[33];(2)pH 改变菌群结构;(3)pH 直接影响吉布斯自由能和氧化还原电位(ORP).通常,低氧化还原电位有利于 PCB 脱氯,多数 PCB 脱氯都伴随着甲烷化作用(methanogenesis)^[19, 34-38].天然底泥通常是较好的缓冲体系,在脱氯过程中 pH 变化一般不大,保证了自然界 PCB 脱氯的稳定性.

3.3 碳源

PCB 还原脱氯中,除了 PCB 自身作为电子受体,还需要其他物质充当碳源和电子供体.有机和无机碳源都对脱氯微生物的生长起重要作用.通过对添加有机碳源甲酸盐、乙酸盐、丙酮酸盐、乳酸盐、葡萄糖、甲醇、丙酮和无机碳源二氧化碳、碳酸氢钠的研究发现:一方面,外加碳源可以为脱氯微生物的生长提供足够的碳和能量,促进 PCB 脱氯的进行;另一方面,外加碳源同时也导致其他竞争微生物快速生长,抑制了脱氯微生物^[16, 23, 36-37, 39-43],见表 2.

表 2 PCB 脱氯研究中使用的有机碳源及其作用

Table 2 Organic carbon sources used in PCB dechlorination studies and their effects

碳源	被脱氯 PCBs	底泥来源	作用	文献
甲醇/葡萄糖/乙酸盐/丙酮	Aroclor 1242	美国哈德逊河	强化脱氯效果,增强效果甲醇>葡萄糖>丙酮>乙酸盐	[39]
脂肪酸混合物(乙酸盐+丙酸盐+丁酸盐和六烯酸)	Aroclor 1242 Aroclor 1242 Aroclor 1260	美国哈德逊河 美国新百福德港 美国银湖	强化哈德逊河底泥多氯联苯脱氯 有机碳含量较高的新百福德港和银湖无显著影响	[36]
巯基乙酸盐+牛肉膏/苹果酸盐	Aroclor 1242, 1254 和 1260 的混合物, 或 Aroclor 1260	美国哈德逊河 美国伍兹塘	脱氯滞后时间均缩短	[16]
脂肪酸混合物(乙酸盐+丙酸盐+丁酸盐各 2.5 mmol·L ⁻¹)/乙酸盐	PCB 单体或 Aroclor 1260	美国查尔斯顿港 美国巴尔的摩港	无显著影响 脱氯速率加快 乙酸盐效果好于脂肪酸混合物	[16, 23]
乙酸盐/丙酮酸盐/乳酸盐, 浓度皆为 20 mmol·L ⁻¹	PCB 单体	中国台湾基隆河	在产甲烷条件或硫酸盐还原条件下增强脱氯,其中乳酸盐>乙酸盐或丙酮酸盐;在反硝化条件下对脱氯起削弱作用	[40]
乙酸盐和乳酸盐各 5 mmol·L ⁻¹ +硫酸亚铁 (20 mmol·L ⁻¹)	类二噁英 PCBs	中国台湾二仁溪河	脱氯酶活性增强,部分类二噁英 PCB 单体脱氯速率加快	[41]
甲酸盐(10 mmol·L ⁻¹)	PCB 单体	美国巴尔的摩港	充当电子受体和碳源,具体对脱氯速率和程度的影响不明	[42]
乙酸盐+丙酸盐+丁酸盐+ 乳酸盐 各 1 mmol·L ⁻¹)	风化 PCBs 和 PCB 116 单体	美国阿纳卡斯蒂亚河	充当电子受体和碳源,具体对脱氯速率和程度的影响不明	[43]

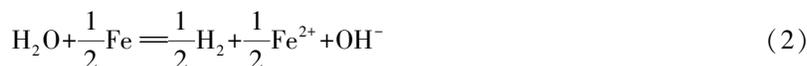
此外,外加碳源并不是越多越好,低浓度的碳酸氢钠(100 mg·L⁻¹)有助于适宜脱氯的微生物群落的形成,而高浓度碳酸氢钠(500 mg·L⁻¹)可能阻碍了 PCB 脱氯菌的乙酸代谢,转而促进热力学上更有益的产乙酸菌生长^[37].由于各研究实验条件不同,如添加碳源有的是反应初始一次性添加,有的是周期性添加,添加量也有差异.因而,碳源的好坏以及适宜的添加量尚未有明确结论.

3.4 电子受体

天然底泥环境中存在的阴离子如 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 也是良好的电子受体,它们分别是反硝化菌和硫酸盐还原菌的首选,和 PCBs 存在竞争关系.研究发现 $5\text{—}16\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NO}_3^-$ 的存在抑制了 PCB 脱氯^[19]. 与之相似, $3\text{—}30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ SO}_4^{2-}$ 也有抑制 PCB 脱氯的效果,从脱氯位置上看间位脱氯被抑制得最为明显,有侧位氯取代的对位脱氯和两侧氯取代的间位脱氯活性被部分保留^[10,19,35-37,44]. May 等^[34]曾指出,PCB 脱氯只有在 SO_4^{2-} 被完全消耗后才开始进行,但 Rysavy 等^[45]在实验中发现 SO_4^{2-} 存在下的 PCB 脱氯现象,这可能是由于某些硫还原菌能够利用 PCB 作为其替代电子受体完成还原反应.

3.5 电子供体

氢气(H_2)是底泥环境中重要的电子供体,部分微生物自身有产氢功能. H_2 对 PCB 脱氯的影响较为复杂,常需要和碳源、电子受体等因素综合考虑.通常,小于 1%(体积分数)的 H_2 不会对 PCB 脱氯产生显著影响,中等浓度的 H_2 促进脱氯,而高于 10%的 H_2 可以抑制某些脱氯反应的进行并改变脱氯路径和历程^[16].实践中常通过添加零价铁($\text{Fe}(0)$)的方法来增加体系中的 H_2 ,反应方程式如式(2)所示.假设体系的 pH 值等于 7, Fe^{2+} 的浓度为 $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,经过计算该反应的 ORP 为 0.17 V.由此可见,天然底泥环境中铁的锈蚀不仅为 PCB 脱氯提供了电子供体,还提供微生物生长需要的能量.此外,锈蚀反应生成的 Fe^{2+} 能够沉淀体系中溶解的脱氯抑制物负二价硫,从而强化 PCB 脱氯^[46].



3.6 抑制物

PCB 脱氯的抑制物除了提到的负二价硫,还有抗生素类、钼酸盐、以及溴甲烷磺酸(BESA)等.不同抑制物的作用机理各不相同.溶解态的负二价硫(H_2S 、 HS^- 和 S^{2-})是杀菌剂,而非溶解态的负二价硫却对细菌无害,因此常用重金属沉淀的方法来去除溶解态负二价硫.Zwiernik 等^[46]曾发现添加 FeSO_4 可以导致 Aroclor 1242 的深度脱氯,这种和其他添加 SO_4^{2-} 实验相反的结果只能用形成 FeS 沉淀来解释.由于 S^{2-} 对 PCB 脱氯的抑制,微生物培养液中的还原剂 Na_2S 现已经被 L-半胱氨酸所替代^[35].青霉素 G 加 D-环丝氨酸可以直接抑制细菌生长并间接抑制古细菌中产甲烷菌生长,从而导致 PCB 脱氯的停滞^[47].其他抗生素如氨基西林、氯霉素、新霉素、链霉素等也具有脱氯抑制性^[25].钼酸盐阻碍硫酸盐还原菌和其他一些细菌的生长,对 PCB 脱氯也存在一定的抑制作用^[25].溴甲烷磺酸抑制产甲烷作用,在产甲烷活性被抑制的同时,一些研究发现 PCB 脱氯的延迟期增长,脱氯程度大大降低,因而,部分产甲烷菌也可能具备脱氯功能^[35,47].

4 存在问题和展望

尽管 PCB 厌氧脱氯的研究已经进行了 20 多年,但具有普遍意义的发现和结论并不多见.其主要原因有:(1)研究多停留在实验室阶段,实验室条件和天然底泥环境有较大差异,如实验室常控制在恒定温度,而天然底泥随季节有较大的温度起伏变化.实验室中常添加碳源、电子供体、维生素、矿物质等来促进脱氯反应进行,天然环境中物质交换则非常有限,反应速率和路径都可能会随之改变;(2)实验使用的底泥生物地球化学性质随时空变化较大,脱氯规律也随时空各有不同;(3)各实验室选取的实验条件如 PCB 的种类和浓度、底泥的前处理方式、使用的培养液、顶空气体成分、添加的碳源、反应进行时间的长短、样品收集频率等各不相同,造成不同实验室的实验结果无法很好地比较;(4)PCBs 的提取分析方法存在缺陷.现有的提取方法仅有 85%左右的回收率,研究者多通过比较 PCB 氯含量的变化来估算脱氯效果,无法通过质量守恒来追踪 PCB 代谢过程并评价脱氯的实际效果.气相色谱分析中还没有可以成功分离 209 种 PCB 单体的方法,共析峰的存在导致了脱氯产物和脱氯路径的误判;(5)PCB 脱氯微生物和脱卤酶尚有大量知识空白.PCB 脱氯微生物多从氯代乙烯脱氯微生物的研究中引申,或用单一或少数几种 PCB 单体为底物培养获得,发现的脱氯微生物很可能仅占 PCB 脱氯微生物中极少的部分.脱卤酶基因在 PCB 脱氯中的作用研究非常有限,需要加强关注.

总之,针对 PCB 厌氧脱氯研究存在的问题,未来可以按照以下思路进行深入探讨:(1)改进现有的化学分析方法,采用 PCB 泥浆样品液液萃取法配合气相色谱电子捕获检测器(GC-ECD)和高分辨气相

色谱-质谱(HRGC-MS)联用的方法增加 PCB 尤其是低含氯量 PCB 单体(≤ 3 氯原子)的回收率并提高检测灵敏度、准确度;(2)改进和应用现有的分子生物学分析方法,如克隆库(Clone library)、定量 PCR(Q-PCR)、变性梯度凝胶电泳(DGGE),建立 PCB 脱氯微生物群落、种群和关键脱卤酶基因的标准分析程序,增强各独立研究的结果的可比性;(3)模拟自然环境条件(温度、pH、电子供体、电子受体、抑制物等),寻找脱氯的关键调控因子并摸索调控途径;(4)最后在天然底泥中运用增进 PCB 厌氧脱氯的调节方法,追踪 PCB 降解情况,并评估 USEPA 提出的监测自然衰减(monitored natural attenuation)法的可行性。如自然衰减被证实可行,将是最为安全和廉价的原位 PCB 污染修复方法。

参 考 文 献

- [1] Brown J F, Bedard D L, Brennan M J, et al. Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments[J]. Science, 1987, 236(4802): 709-712
- [2] Safe S. Polychlorinated biphenyls (PCBs): Mutagenicity and carcinogenicity[J]. Mutat Res, 1989, 220(1): 31-47
- [3] Xu Y, Yu R, Zhang X, et al. Effects of PCBs and MeSO₂-PCBs on adrenocortical steroidogenesis in H295R human adrenocortical carcinoma cells[J]. Chemosphere, 2006, 63(5): 772-784
- [4] Breivik K, Sweetman A, Pacyna J M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-A mass balance approach 1. Global production and consumption[J]. Sci Total Environ, 2002, 290(1/3): 181-198
- [5] Hughes A S, Vanbriesen J M, Small M J. Identification of structural properties associated with polychlorinated biphenyl dechlorination processes[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(8): 2842-2848
- [6] Wu Q Z, Bedard D L, Wiegel J. Effect of incubation temperature on the route of microbial reductive dechlorination of 2,3,4,6-tetrachlorobiphenyl in polychlorinated biphenyl (PCB)-contaminated and PCB-free freshwater sediments[J]. Appl Environ Microbiol, 1997, 63(7): 2836-2843
- [7] Cutter L, Sowers K R, May H D. Microbial dechlorination of 2,3,5,6-tetrachlorobiphenyl under anaerobic conditions in the absence of soil or sediment[J]. Appl Environ Microbiol, 1998, 64(8): 2966-2969
- [8] Kuipers B, Cullen W R, Mohn W W. Reductive dechlorination of nonachlorobiphenyls and selected octachlorobiphenyls by microbial enrichment cultures[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(20): 3579-3585
- [9] Brown J F, Wagner R E, Feng H, et al. Environmental dechlorination of PCBs[J]. Environ Toxicol Chem, 1987, 6(8): 579-593
- [10] Bedard D L, Quensen J F. Microbial reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls//Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals[M]. New York: Wiley-Liss, Inc, 1995:127-216
- [11] Quensen J F, Boyd S A, Tiedje J M. Dechlorination of 4 commercial polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors) by anaerobic microorganisms from sediments[J]. Appl Environ Microbiol, 1993, 56(8): 2360-2369
- [12] Bedard D L, VanDort H M, May R J, et al. Enrichment of microorganisms that sequentially *meta*, *para*-dechlorinate the residue of Aroclor 1260 in Housatonic River sediment[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(11): 3308-3313
- [13] VanDort H M, Smullen L A, May R J, et al. Priming microbial *meta*-dechlorination of polychlorinated biphenyls that have persisted in Housatonic River sediments for decades[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(11): 3300-3307
- [14] Wu Q Z, Bedard D L, Wiegel J. Temperature determines the pattern of anaerobic microbial dechlorination of Aroclor 1260 primed by 2,3,4,6-tetrachlorobiphenyl in Woods Pond sediment[J]. Appl Environ Microbiol, 1997, 63(12): 4818-4825
- [15] Bedard D L, Pohl E A, Bailey J J, et al. Characterization of the PCB substrate range of microbial dechlorination process LP[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(17): 6831-6838
- [16] Wiegel J, Wu Q Z. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls[J]. FEMS Microbiol Ecol, 2000, 32(1): 1-15
- [17] Löffler F E, Cole J R, Ritalahti K M, et al. Diversity of dechlorinating bacteria//Dehalogenation: microbial processes and environmental applications[M]. Bsoon: Kluwer Academic, 2003:53-87
- [18] Park J W, Kruminis V, Kjellerup B V, et al. The effect of co-substrate activation on indigenous and bioaugmented PCB dechlorinating bacterial communities in sediment microcosms[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2011, 89(6): 2005-2017
- [19] Rhee G Y, Bush B, Bethoney C M, et al. Anaerobic dechlorination of Aroclor 1242 as affected by some environmental-conditions[J]. Environ Toxicol Chem, 1993, 12(6): 1033-1039
- [20] Assafanid N, Nies L, Vogel T M. Reductive dechlorination of a polychlorinated biphenyl congener and hexachlorobenzene by vitamin-B12[J]. Appl Environ Microbiol, 1992, 58(3): 1057-1060
- [21] Yan T, LaPara T M, Novak P J. The impact of sediment characteristics on polychlorinated biphenyl-dechlorinating cultures: Implications for bioaugmentation[J]. Biorem J, 2006, 10(4): 143-151
- [22] Adrian L, Dudkova V, Demnerova K, et al. "*Dehalococcoides*" sp strain CBDB1 extensively dechlorinates the commercial polychlorinated biphenyl mixture Aroclor 1260[J]. Appl Environ Microbiol, 2009, 75(13): 4516-4524
- [23] Pulliam Holoman T R, Elberson M A, Cutter L A, et al. Characterization of a defined 2,3,5,6-tetrachlorobiphenyl-ortho-dechlorinating

- microbial community by comparative sequence analysis of genes coding for 16S rRNA[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1998, 64(9): 3359-3367
- [24] Watts J E M, Wu Q Z, Schreier S B, et al. Comparative analysis of polychlorinated biphenyl-dechlorinating communities in enrichment cultures using three different molecular screening techniques[J]. *Environ Microbiol*, 2001, 3(11): 710-719
- [25] Wu Q Z, Sowers K R, May H D. Establishment of a polychlorinated biphenyl-dechlorinating microbial consortium, specific for doubly flanked chlorines, in a defined, sediment-free medium[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2000, 66(1): 49-53
- [26] May H D, Miller G S, Kjellerup B V, et al. Dehalorespiration with polychlorinated biphenyls by an anaerobic ultramicrobacterium[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2008, 74(7): 2089-2094
- [27] Fennell D E, Nijenhuis I, Wilson S F, et al. *Dehalococcoides* ethenogenes strain 195 reductively dechlorinates diverse chlorinated aromatic pollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(7): 2075-2081
- [28] Xu Y, Yu Y, Gregory K B, et al. Comprehensive assessment of bacterial communities and analysis of PCB congeners in PCB-contaminated sediment with depth[J]. *J Environ Eng-ASCE*, 2012, 138(12): 1167-1178
- [29] Ritalahti K M, Amos B K, Sung Y, et al. Quantitative PCR targeting 16S rRNA and reductive dehalogenase genes simultaneously monitors multiple *Dehalococcoides* strains[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2006, 72(4): 2765-2774
- [30] Holscher T, Krajmalnik-Brown R, Ritalahti K M, et al. Multiple nonidentical reductive-dehalogenase-homologous genes are common in *Dehalococcoides*[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2004, 70(9): 5290-5297
- [31] Wu Q Z, Bedard D L, Wiegel J. Influence of incubation temperature on the microbial reductive dechlorination of 2, 3, 4, 6-tetrachlorobiphenyl in two freshwater sediments[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1996, 62(11): 4174-4179
- [32] Tiedje J M, Iii J F Q, Chee-Sanford J, et al. Microbial reductive dechlorination of PCBs[J]. *Biodegradation*, 1993, 4(4): 231-240
- [33] Jota M A, Hassett J P. Effects of environmental variables on binding of a PCB congener by dissolved humic substances[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1991, 10(4): 483-491
- [34] May H D, Boyle A W, Price W A, et al. Subculturing of a polychlorinated biphenyl-dechlorinating anaerobic enrichment on solid media [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1992, 58(12): 4051-4054
- [35] Morris P J, Mohn W W, Quensen J F, et al. Establishment of a polychlorinated biphenyl-degrading enrichment culture with predominantly *meta* dechlorination[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1992, 58(9): 3088-3094
- [36] Alder A C, Haggblom M M, Oppenheimer S R, et al. Reductive dechlorination of polychlorinated-biphenyls in anaerobic sediments[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(3): 530-538
- [37] Yan T, LaPara T M, Novak P J. The effect of varying levels of sodium bicarbonate on polychlorinated biphenyl dechlorination in Hudson River sediment cultures[J]. *Environ Microbiol*, 2006, 8(7): 1288-1298
- [38] Kjellerup B V, Sun X L, Ghosh U, et al. Site-specific microbial communities in three PCB-impacted sediments are associated with different *in situ* dechlorinating activities[J]. *Environ Microbiol*, 2008, 10(5): 1296-1309
- [39] Nies L, Vogel T M. Effects of organic substrates on dechlorination of Aroclor 1242 in anaerobic sediments[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1990, 56(9): 2612-2617
- [40] Chang B V, Liu W G, Yuan S Y. Microbial dechlorination of three PCB congeners in river sediment[J]. *Chemosphere*, 2001, 45(6/7): 849-856
- [41] Ho C H, Liu S M. Impact of coplanar PCBs on microbial communities in anaerobic estuarine sediments[J]. *J Environ Sci Health Part B*, 2010, 45(5): 437-448
- [42] Watts J E M, Fagervold S K, May H D, et al. A PCR-based specific assay reveals a population of bacteria within the Chloroflexi associated with the reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls[J]. *Microbiol-SGM*, 2005, 151: 2039-2046
- [43] Krumins V, Park J W, Son E K, et al. PCB dechlorination enhancement in Anacostia River sediment microcosms[J]. *Water Res*, 2009, 43(18): 4549-4558
- [44] Cho Y C, Oh K H. Effects of sulfate concentration on the anaerobic dechlorination of polychlorinated biphenyls in estuarine sediments[J]. *J Microbiol*, 2005, 43(2): 166-171
- [45] Rysavy J P, Yan T, Novak P J. Enrichment of anaerobic polychlorinated biphenyl dechlorinators from sediment with iron as a hydrogen source[J]. *Water Res*, 2005, 39(4): 569-578
- [46] Zwiernik M J, Quensen J F, Boyd S A. FeSO₄ amendments stimulate extensive anaerobic PCB dechlorination[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(21): 3360-3365
- [47] Ye D Y, Quensen J F, Tiedje J M, et al. Evidence for para dechlorination of polychlorobiphenyls by methanogenic bacteria[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1995, 61(6): 2166-2171