

东南土木
青年教师
科研论丛

厌氧微生物 修复多氯联苯污染： 从美国到中国

许妍 著

Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Bioremediation
with Anaerobic Microorganisms
-Case Studies in USA and China

东南土木·青年教师·科研论丛

厌氧微生物修复多氯联苯 污染:从美国到中国

许 妍 著

中央高校基本科研业务费专项资金资助



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

• 南京 •

内 容 提 要

本书共分七章,分别是绪论、格拉斯河沉积物柱的微生物群落和多氯联苯、多氯联苯在哈德逊河和格拉斯河沉积物中的脱氯研究、硫酸根对哈德逊河和格拉斯河沉积物中多氯联苯脱氯的影响、三价铁对哈德逊河和格拉斯河沉积物中多氯联苯脱氯的影响、多氯联苯在中国太湖沉积物中的脱氯研究、结论与展望。

本书可供市政工程、环境工程、环境科学以及相关专业的研究人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

厌氧微生物修复多氯联苯污染:从美国到中国/
许妍著. —南京:东南大学出版社, 2016. 9
(东南土木青年教师科研论丛)
ISBN 978-7-5641-6773-8

I. ①厌… II. ①许… III. ①微生物—应用—二
氯联苯胺—环境污染—污染防治 IV. ①X781.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 236687 号

厌氧微生物修复多氯联苯污染:从美国到中国

著 者 许 妍

责任编辑 丁 丁

编辑邮箱 d. d. 00@163. com

出版发行 东南大学出版社

社 址 南京市四牌楼 2 号 邮编:210096

出 版 人 江建中

网 址 <http://www.seupress.com>

电子邮箱 press@seupress.com

经 销 全国各地新华书店

印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司

版 次 2016 年 9 月第 1 版

印 次 2016 年 9 月第 1 次印刷

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 9.5

字 数 151 千

书 号 ISBN 978-7-5641-6773-8

定 价 39.00 元

本社图书若有印装质量问题,请直接与营销部联系。电话(传真):025-83791830

序

作为社会经济发展的支柱性产业,土木工程是我国提升人居环境、改善交通条件、发展公共事业、扩大生产规模、促进商业发展、提升城市竞争力、开发和改造自然的基础性行业。随着社会的发展和科技的进步,基础设施的规模、功能、造型和相应的建筑技术越来越大型化、复杂化和多样化,对土木工程结构设计理论与建造技术提出了新的挑战。尤其经过三十多年的改革开放和创新发展,在土木工程基础理论、设计方法、建造技术及工程应用方面,均取得了卓越成就,特别是进入 21 世纪以来,在高层、大跨、超长、重载等建筑结构方面成绩尤其惊人,国家体育场馆、人民日报社新楼以及京沪高铁、东海大桥、珠港澳桥隧工程等高难度项目的建设更把技术革新推到了科研工作的前沿。未来,土木工程领域中仍将有许多课题和难题出现,需要我们探讨和攻克。

另一方面,环境问题特别是气候变异的影响将越来越受到重视,全球性的人口增长以及城镇化建设要求广泛采用可持续发展理念来实现节能减排。在可持续发展的国际大背景下,“高能耗”“短寿命”的行业性弊病成为国内土木界面临的最严峻的问题,土木工程行业的技术进步已成为建设资源节约型、环境友好型社会的迫切需求。以利用预应力技术来实现节能减排为例,预应力的实现是以使用高强高性能材料为基础的,其中,高强预应力钢筋的强度是建筑用普通钢筋的 3~4 倍以上,而单位能耗只是略有增加;高性能混凝土比普通混凝土的强度高 1 倍以上甚至更多,而单位能耗相差不大;使用预应力技术,则可以节省混凝土和钢材 20%~30%,随着高强钢筋、高强等级混凝土使用比例的增加,碳排放量将相应减少。

东南大学土木工程学科于 1923 年由时任国立东南大学首任工科主任的茅以升先生等人首倡成立。在茅以升、金宝楨、徐百川、梁治明、刘树勋、方福森、胡乾善、唐念慈、鲍恩湛、丁大钧、蒋永生等著名专家学者为代表的历代东大土木人的不懈努力下,土木工程系迅速壮大。如今,东南大学的土木工程学

科以土木工程学院为主,交通学院、材料科学与工程学院以及能源与环境学院参与共同建设,目前拥有4位院士、6位国家千人计划特聘专家和4位国家青年千人计划入选者、7位长江学者和国家杰出青年基金获得者、2位国家级教学名师;科研成果获国家技术发明奖4项,国家科技进步奖20余项,在教育部学位与研究生教育发展中心主持的2012年全国学科评估排名中,土木工程位列全国第三。

近年来,东南大学土木工程学院特别注重青年教师的培养和发展,吸引了一批海外知名大学博士毕业青年才俊的加入,8人入选教育部新世纪优秀人才,8人在35岁前晋升教授或博导,有12位40岁以下年轻教师在近5年内留学海外1年以上。不久的将来,这些青年学者们将会成为我国土木工程行业的中坚力量。

时逢东南大学土木工程学科创建暨土木工程系(学院)成立90周年,东南大学土木工程学院组织出版《东南土木青年教师科研论丛》,将本学院青年教师在工程结构基本理论、新材料、新型结构体系、结构防灾减灾性能、工程管理等方面的最新研究成果及时整理出版。本丛书的出版,得益于东南大学出版社的大力支持,尤其是丁丁编辑的帮助,我们很感谢他们对出版年轻学者学术著作的热心扶持。最后,我们希望本丛书的出版对我国土木工程行业的发展与技术进步起到一定的推动作用,同时,希望丛书的编写者们继续努力,并挑起东大土木未来发展的重担。

东南大学土木工程学院领导让我为本丛书作序,我在《东南土木青年教师科研论丛》中写了上面这些话,算作序。

中国工程院院士: 吕志涛

2013.12.23.

前 言

多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls,简称 PCBs)作为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。其中,沉积物既被认为是多氯联苯主要的汇,也被认为是水体中多氯联苯重要的源。因而,多氯联苯污染沉积物的修复成为研究的热点和难点。在沉积物中多氯联苯可以通过微生物催化实现脱氯降解。微生物降解相对于化学、物理修复方法有价格低廉、环境负面影响少等优势。然而该降解方式受生物地球化学因素的影响机制尚不明晰。降解特征的时空差异性较大。本书首先从美国纽约州格拉斯河柱状沉积物中获得天然微生物降解多氯联苯的证据,再分别以美国、中国三种典型沉积物为研究对象,考察常见生物地球化学因素对多氯联苯脱氯降解的影响,通过跟踪监测探寻不同生物地球化学条件下多氯联苯降解速率、效果和路径等的变化规律和脱氯相关微生物的响应情况,综合评价多氯联苯微生物厌氧脱氯降解效果,为监测自然衰减法原位修复多氯联苯污染沉积物提供科学依据和技术支持。

本书介绍了沉积龄超过 40 年的格拉斯河柱状沉积物中多氯联苯和微生物的分布情况,发现多氯联苯微生物脱氯现象在沉积物柱中普遍存在,并且随沉积时间的增长多氯联苯的脱氯程度升高;同时首次找到了多氯联苯脱氯相关细菌在柱状沉积物中存在的证据。研究结果支持了多氯联苯的自然降解理论,有助于实现脱氯微生物对多氯联苯脱氯降解效果的预测。随后,本书着重介绍了碳源、竞争电子受体等对美国的哈德逊河、格拉斯河和中国的太湖沉积物中多氯联苯脱氯的影响,发现脱氯速率、程度和路径受沉积物生物地球化学性质控制,可以考虑通过适当改变沉积物的生物地球化学性质来实现多氯联苯的天然微生物降解的强化。

实现微生物原位修复一直是水污染治理所追求的目标之一。本书选择两个国家三种典型沉积物进行天然微生物降解多氯联苯的研究以获得数据支

持。由于作者的学术见识有限,本书的许多观点论证尚不够严密,疏漏在所难免,敬请各位读者、同行批评指正。

本书是在作者博士论文的基础上补充完善而来的,该论文是在美国卡内基梅隆大学 Jeanne VanBriesen 教授和 Kelvin Gregory 教授的指导下完成的,受到美国国防部(Department of Defense)环境策略与发展项目和美国铝业公司(ALCOA)的支持,博士论文曾获得卡内基梅隆大学土木与环境工程系 2012 年度最佳博士论文奖(Mao Yisheng Outstanding Dissertation Award),作者是自该奖项设立后第二位获奖的中国人。中国太湖部分的研究内容得到了国家自然科学基金(项目号:41301546)的支持,东南大学土木工程学院硕士研究生陈曦、周亚子、刘莎承担了野外和实验室实验及数据处理工作。傅大放教授、秦庆东副教授指导了该书的写作。在此,深表感激。

本书中参考了国内外众多知名专家学者的论文和著作,在此表示深深的谢意!但是难免仍会有遗漏的文献,在此向各位作者表示歉意。

许 妍

2016 年 6 月于东南大学

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 多氯联苯概述	1
1.2 多氯联苯的迁移转化归趋和污染治理	5
1.2.1 多氯联苯的迁移转化和归趋	5
1.2.2 多氯联苯污染治理	5
1.3 多氯联苯的微生物降解	6
1.3.1 好氧氧化降解	6
1.3.2 厌氧还原降解	7
1.4 国内外研究进展	8
1.4.1 多氯联苯的脱氯路径、模式和历程	8
1.4.2 多氯联苯脱氯微生物	10
1.4.3 还原脱卤酶	12
1.4.4 脱氯的影响因素	13
1.4.5 多氯联苯跟踪对	18
1.4.6 研究的目的是和意义	19
1.4.7 研究的主要内容	20
第 2 章 格拉斯河沉积物柱的微生物群落和多氯联苯	21
2.1 沉积物柱的采集	22
2.2 沉积物柱的理化性质	22
2.3 沉积物柱的微生物群落分析	23

2.3.1	DGGE 分析	24
2.3.2	细菌克隆文库分析	26
2.3.3	qPCR 分析	28
2.4	沉积物柱的多氯联苯分析	31
2.4.1	多氯联苯分布	31
2.4.2	多氯联苯的转化/脱氯	32
2.5	本章小结	36
第 3 章 多氯联苯在哈德逊河和格拉斯河沉积物中的脱氯研究		37
3.1	哈德逊河和格拉斯河沉积物理化性质	40
3.2	沉积物微环境中产甲烷情况	42
3.3	沉积物微环境中的多氯联苯	44
3.3.1	多氯联苯总量	44
3.3.2	CPB	46
3.3.3	多氯联苯跟踪对	51
3.3.4	脱氯路径	55
3.4	微生物群落定量分析	58
3.5	外加碳源的影响	62
3.6	本章小结	63
第 4 章 硫酸根对哈德逊河和格拉斯河沉积物中多氯联苯脱氯的影响		65
4.1	硫酸盐还原条件下的产甲烷情况	66
4.2	沉积物微环境中的负二价硫	66
4.3	添加 SO_4^{2-} 沉积物微环境中的多氯联苯	67
4.3.1	多氯联苯总量	67
4.3.2	CPB	69
4.3.3	多氯联苯跟踪对	70
4.3.4	多氯联苯的代谢路径	71
4.4	微生物群落定量分析	74
4.5	外加碳源对多氯联苯脱氯的刺激作用	77
4.6	本章小结	80

第 5 章 三价铁对哈德逊河和格拉斯河沉积物中多氯联苯脱氯的影响 ...	81
5.1 铁还原条件下的产甲烷情况	82
5.2 微环境中三价铁的还原	83
5.3 沉积物微环境中的多氯联苯	84
5.3.1 多氯联苯总量	84
5.3.2 CPB	85
5.3.3 三价铁对母体多氯联苯的影响	87
5.4 微生物群落定量分析	92
5.5 外加碳源对多氯联苯脱氯的刺激作用	94
5.6 多氯联苯脱氯的解毒作用	97
5.7 本章小结	99
 第 6 章 多氯联苯在中国太湖沉积物中的脱氯研究	101
6.1 太湖沉积物理化性质	102
6.2 太湖沉积物微环境中的产甲烷情况	104
6.3 微环境中三价铁和硫酸盐的还原	105
6.4 微环境中微生物反应吉布斯自由能分析	106
6.5 太湖沉积物微环境中的脱氯行为	107
6.5.1 多氯联苯脱氯的证据	107
6.5.2 CPB	109
6.5.3 多氯联苯的脱氯产物和脱氯路径	110
6.5.4 外加碳源对太湖沉积物多氯联苯脱氯的影响	114
6.6 太湖沉积物微环境中的 TEQ 变化	117
6.7 本章小结	118
 结论与展望	119
参考文献	122

第 1 章 绪 论

1.1 多氯联苯概述

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,经典分子式为 $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ($n=1$ 到 10)。联苯分子上 10 个氯取代位通常被分成三类:邻位(*ortho*, 简写为 *o*)、间位(*meta*, 简写为 *m*)和对位(*para*, 简写为 *p*)。20 世纪 80 年代以来,研究者提出了多个多氯联苯的命名体系。多氯联苯单体分子命名的差异导致了不同来源的数据难以对比分析。Mills 等人总结归纳了现有的多氯联苯命名体系并以此作为多氯联苯研究中数据对比的依据^[1]。本书中使用的多氯联苯命名体系由 Ballschmiter 和 Zell 首先提出^[2],其中编号为 199-201 和 107-109 号的多氯联苯曾被修正过^[3, 4],该编号体系即为国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)现使用的多氯联苯编号。为了避免多种命名体系带来的混淆,研究者常使用短结构名称方式。多氯联苯结构和命名如图 1.1 所示。209 种多氯联苯单体也可以按照其所含有的氯原子数来分类。分子式相同但氯原子取代位置不同的一类多氯联苯被称为同系物,同系物中的多氯联苯单体即为同分异构体。多氯联苯单体上的氯原子也可以根据其有无相邻取代位上的氯原子,有一个还是两个相邻取代位上的氯原子分成无侧位氯取代(Unflanked, 简写为 UF)、单侧氯取代(Single-flanked, 简写为 SF)和双侧氯取代(Double-flanked, 简写为 DF)三种情况。

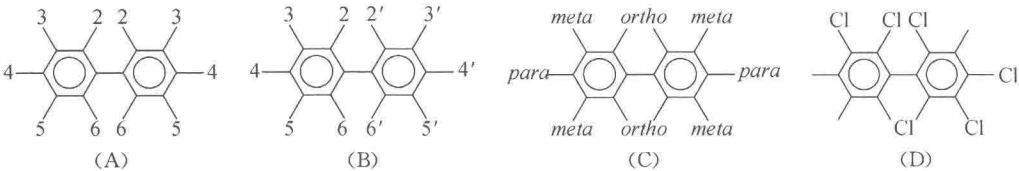


图 1.1 多氯联苯的结构和命名

(A) 两个苯环上的碳编号均是从 1 到 6,其中 1 号位碳为联苯键所在的碳。

(B) 和(A)不同,把第二个苯环上的碳用 1'到 6'来编号。

(C) 四个邻位(*ortho*,即 2-,2-,6-,6-或者 2-,2',6-,6'-位置),四个间位(*meta*, 即 3-,3-,5-,5-或者 3-,3',5-,5'-位置)和两个对位(*para*, 即 4-,4-或者 4-,4'-位置)。

(D) 每个多氯联苯分子可以用其分子结构式、短结构名称和国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)编号(1-209)表示。图中单体分子即为 PCB 149(IUPAC 编号),也可以写成 236-245-六氯联苯(236-245-CB)或 2,2',3,4',5'6-六氯联苯(2,2',3,4',5'6-CB)。

多氯联苯最早于 1881 年于德国人工合成。常温下,多氯联苯单质大多以无色晶体状态存在。但多氯联苯混合物在低温下也不结晶,以油状液体或非结晶树脂形态存在。其各同系物的主要物理化学性质见表 1.1。

表 1.1 多氯联苯同系物的物理化学性质^{[5]*}

同系物	个数	IUPAC#	熔点(℃)	蒸汽压(Pa)	溶解度(g/m ³)	LogKow	蒸发速度(g/m ² hr(25℃))
一氯	3	1-3	25~78	1.1	4	4.7	0.25
二氯	12	4-15	24~149	0.24	1.6	5.1	0.065
三氯	24	16-39	18~87	0.054	0.65	5.5	0.017
四氯	42	40-81	47~180	0.012	0.26	5.9	4.2×10 ⁻³
五氯	46	82-127	76~124	2.6×10 ⁻³	0.099	6.3	1.0×10 ⁻³
六氯	42	128-169	77~150	5.8×10 ⁻⁴	0.038	6.7	2.5×10 ⁻⁴
七氯	24	170-193	122~149	1.3×10 ⁻⁴	0.014	7.1	6.2×10 ⁻⁵
八氯	12	194-205	159~162	2.8×10 ⁻⁵	5.5×10 ⁻³	7.5	1.5×10 ⁻⁵
九氯	3	206-208	183~206	6.3×10 ⁻⁶	2.0×10 ⁻³	7.9	3.5×10 ⁻⁶
十氯	1	209	306	1.4×10 ⁻⁶	7.6×10 ⁻³	8.3	8.5×10 ⁻⁷

*: 数据部分来源于美国 California Regional Water Quality Control Board San Francisco Bay Region,2001

由于多氯联苯在化学稳定性、热稳定性、疏水性、阻燃性、绝缘性上都有着卓越表现,从 1929 年开始的半个世纪中被广泛用做变压器油、稳定剂等。在 209 种多氯联苯单体分子中约有一半出现在商业多氯联苯产品中,这些产品

包括美国 Monsanto 公司的 Aroclor 和 Pyroclor 系列,意大利 Caffaro 公司的 Fenclor 系列,德国 Bayer 公司的 Clopen 系列和日本 Kanegafuchi 公司的 Kanechlor 系列。其中美国的 Aroclor 系列产品生产最早,产量最大,是应用最为广泛的多氯联苯商品。Aroclor 混合物名称一般跟有一个四位数代码。数字的前二位数是 10 或 12,数字 12 表示正常的 Aroclor,而数字 10 则表示是一种 Aroclor 的蒸馏产品,仅含有一氯至六氯代的多氯联苯。后二位数表示氯在混合物中所占的质量百分比。如 Aroclor 1248 表示该多氯联苯混合物中每个分子含有 12 个碳原子,氯占总分子量的 48%。Frame 等^[6]对常见的 Aroclor 产品中的多氯联苯进行了单体分析,其各同系物的质量百分比组成总结于表 1.2。

表 1.2 Aroclor 产品中各种同系物的质量百分比组成

同系物	分子式	分子量	Aroclor 系列产品							
			1221	1232	1016	1242	1248	1254	1260	1262
一氯	C ₁₂ H ₉ Cl ₁	188.66	60.05	27.64	0.71	0.75	0.05	0.02	0.02	0.04
二氯	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	223.10	33.38	26.84	17.64	15.04	1.00	0.16	0.10	0.22
三氯	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257.55	4.20	25.53	54.64	44.89	21.63	0.81	0.19	0.73
四氯	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291.99	1.89	16.87	26.59	32.53	55.62	17.30	0.46	0.60
五氯	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.44	0.48	2.95	0.56	6.44	19.79	55.53	8.59	3.13
六氯	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.88	0.00	0.20	0.00	0.32	1.81	24.40	43.36	27.36
七氯	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.33	0.00	0.02	0.00	0.00	0.48	2.03	38.54	47.91
八氯	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	429.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	8.27	19.61
九氯	C ₁₂ H ₁ Cl ₉	464.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.70	1.71
十氯	C ₁₂ Cl ₁₀	498.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

然而,20 世纪 60 年代后,研究逐渐发现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^[7, 8]。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。其中,美国于 1978 年停止了工业多氯联苯的生产。2001 年 5 月,国际社会通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称 POPs 公约),公约规定将于 2025 年全球范围内禁用多氯联苯。然而,据统计,20 世纪全球已生产和使用了大约 130 万 t 的多氯联苯,其中美国生产了约 50%^[9](多氯联

苯产量统计见表 1.3)。其中,约 8 万 t 多氯联苯在 70 年代就已被证实进入环境^[10]。而据保守估算,美国历史上约三分之一的多氯联苯产品是直接排放的^[11]。本书所研究的哈德逊河(Hudson River)曾是美国通用电气公司(GE)电容生产厂的多氯联苯排放区,在 1947 年到 1977 年的 30 年中,通用电气公司共排放了约 590 t 的多氯联苯^[12]。本书另一个研究区域,美国格拉斯河(Grasse River)则是由于美国铝业公司(ALCOA)在生产铝制品的过程中大量排放多氯联苯而受到污染。我国曾在 60 年代中期到 80 年代初生产了超过 1 万 t 多氯联苯(包括三氯联苯约 9 000 t,五氯联苯约 1 000 t),并进口了大量含多氯联苯的电力电容器等设备,这些多氯联苯的生产和使用集中在东部地区^[13, 14]。目前我国境内有超过 1 000 个混凝土结构的废弃电容储存仓库,几乎所有的仓存都超过了 20 年的设计寿命,存在很大的泄漏风险^[15]。此外,全球约 70%的废旧电子产品在中国拆解遗弃,大量含多氯联苯的电容变压器混杂其中随拆解进入当地环境^[16]。本书研究的太湖是我国五大淡水湖泊之一,也是无锡、苏州两市的主要饮用水水源地。太湖水体和沉积物中均有检出多氯联苯甚至是高毒性的类二噁英多氯联苯^[14, 17, 18]。总之,由于历史上的大量排放、监管不当产生的泄露再加上大气长距离传输和沉降,多氯联苯污染已成为公认的全球性环境问题。

表 1.3 世界各国商业多氯联苯生产情况^[9]

国家/地区	生产起始年份	生产停止年份	总产量(吨)
美国	1929	1977	641 718
日本	1954	1972	58 787
西德	1930	1984	159 062
法国	1930	1984	134 654
西班牙	1955	1984	29 012
英国	1954	1977	66 542
意大利	1958	1983	31 092
前捷克斯洛伐克	1959	1984	21 482
前苏联	1939	1993	173 800
中国大陆	1965	1979	10 000
全球	1929	1993	1 326 149

1.2 多氯联苯的迁移转化归趋和污染治理

1.2.1 多氯联苯的迁移转化和归趋

多氯联苯进入环境后广泛分布于沉积物、土壤、水体和空气中,并通过食物链在生物体中传递富集。其疏水的特点使得沉积物和土壤中的天然有机质(NOMs)吸附是多氯联苯的主要归趋模式。其中,沉积物被认为是多氯联苯的汇,但吸附了多氯联苯的沉积物颗粒极易受到水文和水生生物扰动造成重悬浮,所以沉积物又被认为是目前环境中重要的多氯联苯源,直接影响水质和水生生态系统^[19]。多氯联苯在环境中的迁移、转化和归趋如图 1.2 所示。鉴于沉积物特殊的赋存作用,沉积物多氯联苯污染的修复成为降低生态环境风险和人体健康风险的关键。

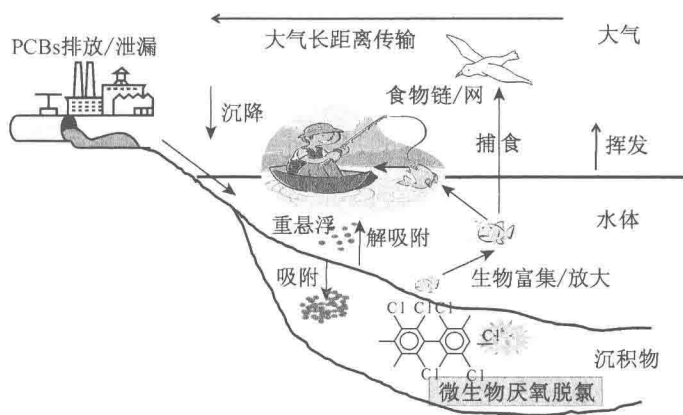


图 1.2 PCBs 在环境中的迁移、转化和归趋示意图

1.2.2 多氯联苯污染治理

目前,PCBs 污染的修复主要有物理途径、化学途径和生物途径三大类。物理途径以清淤(Dredging)和覆盖(Capping)为代表,USEPA 曾在哈德逊河进行修复试点,结果显示,清淤法不仅耗资巨大(2 亿美金),且造成沉积物重

悬浮,直接导致随后几年水体中和鱼体内的多氯联苯浓度大幅度上升;大量清出沉积物的运输、埋存又带来了二次泄漏风险;覆盖法则受气候、水文条件影响较大,长期效果难以保证^[20]。化学途径中,高温高压、光催化、金属催化、电化学催化等均可用于多氯联苯的降解^[21-23],但成本高、过程复杂,不适用于大尺度的原位环境修复。20 世纪 80 年代 Brown 等^[24]在对哈德逊河沉积物中多氯联苯的分布进行研究时发现,检测到的多氯联苯较该区域排放的商业多氯联苯含氯量要低,进一步研究证实多氯联苯可以被沉积物中的某些微生物降解,该研究结果发表在《Science》期刊上。USEPA 随后提出了监测自然衰减(Monitored natural attenuation, MNA)的概念,认为微生物降解是多氯联苯治理的可能替代途径。

1.3 多氯联苯的微生物降解

在环境中多氯联苯的微生物降解缓慢而显著地进行着。微生物可以降解多氯联苯主要有两大原因:一个是微生物为满足微生物自身生长的需要,直接以多氯联苯为碳源/能量源;另一个是微生物在利用其他有机底物作为碳源/能量源过程中,产生的非专一性酶同时具备降解多氯联苯的作用,微生物的这种代谢机制即为共代谢。目前发现的多氯联苯微生物降解主要通过好氧氧化和厌氧脱氯两种方式完成。

1.3.1 好氧氧化降解

在好氧条件下,微生物通过双加氧酶将 O_2 加到联苯环上,脱氢生成邻苯二酚,随后打开苯环^[25]。一般认为,仅有一氯联苯可以直接作为微生物生长代谢的碳源,其余被好氧降解的多氯联苯均作为共代谢底物而被降解。多氯联苯好氧降解的具体过程如图 1.3 所示。首先由联苯双加氧(*BphA*)酶攻击多氯联苯分子(A)的 2,3 碳键,形成二氢醇(B)混合物;随后,二氢醇在二氢二羟基脱氢酶(*BphB*)的作用下生成 2,3-二羟基-联苯(C);接着 2,3-二羟基-联苯通过 2,3-二羟基双加氧酶(*BphC*)的作用在 1,2 位置断裂,生成间位开环混合物,主要为 2-羟基-6-氧-6-苯-2,4-二烯烃(D);然后,在水解酶

(*BphD*)的作用下,间位开环混合物发生脱水生成相应的氯代苯甲酸(E)以及2-羟基-2,4-双烯戊酸(F);最后,氯代苯甲酸继续被其他相关微生物降解,2-羟基-2,4-双烯戊酸也可作为相关微生物的碳源/能量源,最终氧化生成 CO_2 [26]。

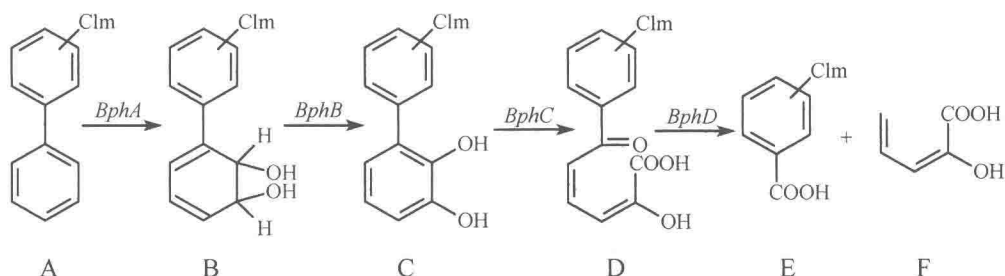


图 1.3 PCBs 微生物好氧化过程

注: *BphA*—联苯双加氧酶, *BphB*—二氢二羟基脱氢酶, *BphC*—2,3-二羟基双加氧酶, *BphD*—水解酶; A—多氯联苯, B—二氢醇, C—2,3-二羟基-联苯, D—2-羟基-6-氧-6-苯-2,4-二烯烃, E—氯代苯甲酸, F—2-羟基-2,4-双烯戊酸。

研究发现,多氯联苯的好氧降解与其分子结构关系密切,其中:(1)多氯联苯的氯原子数越多,好氧降解越困难,微生物通常只对含有 1~4 个取代氯的多氯联苯分子起作用;(2)氯原子取代数较少或无氯原子取代的一侧苯环通常优先开环;(3)氯原子的取代发生在相邻位置可以很大程度抑制好氧降解;(4)当邻位取代的氯原子数大于等于 2(一个环上有两个邻位氯或两个环上都各有一个邻位氯)的多氯联苯通常难以降解[25, 27, 28]。更为重要的是,由于沉积物通常仅有泥-水界面下的几毫米是含 O_2 的,多氯联苯的好氧化降解在沉积物中非常有限。

1.3.2 厌氧还原降解

在厌氧条件下,微生物以多氯联苯作为终端电子受体(Electron acceptor, 简称 EA)发生还原反应,氢原子取代多氯联苯分子上的氯原子生成较原多氯联苯分子少氯原子的多氯联苯分子或联苯分子,这个反应称为多氯联苯的微生物厌氧还原脱氯(简称微生物脱氯)。其半反应方程式如 1.1 所示。该反应伴随着脱氯而进行,虽然没有破坏苯环结构,但是可以降低多氯联苯的质量浓度和含氯量,从而减轻其环境危害。在厌氧为主导的沉积物环境中,多氯联苯更倾向于通过脱氯的方式降解。与好氧化过程不同,厌氧脱氯的具体反应