

卤代芳香化合物的 生物降解

周岳溪 主编

中国环境科学出版社

卤代芳香化合物的生物降解

周岳溪 主编

中国环境科学出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

卤代芳香化合物的生物降解/周岳溪主编. —北京：
中国环境科学出版社，1997
ISBN 7-80135-313-7

I. 卤… II. 周… III. 卤代基-芳香族化合物-生物降
解 IV. 0625

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 14341 号

中国环境科学出版社出版发行
(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)
北京市燕山联营印刷厂印刷
各地新华书店经售

*

1997 年 12 月第 一 版 开本 787×1092 1/16

1997 年 12 月第一次印刷 印张 6 1/2

印数 1—1 000 字数 163 千字

ISBN 7-80135-313-7/X · 1203

定价：9.50 元

序

本世纪 70 年代以来，含卤代芳香化合物的废水引起的水环境污染问题已受到人们的普遍关注，并成为水污染控制领域中亟待解决的技术难点之一。近年来，本书作者一直从事这方面的技术研究与开发工作，取得了一定的成绩。本书较全面系统地反映了国内外卤代芳香化合物生物降解研究的最新结果，同时纳入了他们的试验研究成果。对难降解有机废水生物处理技术研究具有参考价值，也可作为环境工程、给水排水工程专业的教学参考书。

本书作者都是年轻的科学工作者，他们思想活跃，勤奋努力，相互之间密切协作，在很短的时间里取得了较好的成绩，是十分令人高兴的。

顾夏青

1997. 5

主 编 周岳溪

编写人员 周岳溪 蒋金辉 郝丽芳 孔 欣
张寒霜 祁建民 张安平

前　　言

《卤代芳香化合物的生物降解》属国家自然科学基金项目“含氯代芳香族有机化合物废水厌氧生物处理技术研究”成果的一部分。此项目由中国环境科学研究院承担，项目负责人为周岳溪，成员有周岳溪、郝丽芳、孔欣。天津大学土木系硕士生张寒霜参加了部分试验研究。本书汇集了作者的科研成果，同时参考了大量相关专著及文献。本书共十章，第一章阐述生物还原脱卤的基本概念；第二章介绍了非氯代芳香化合物的生物降解；第三至第十章则分类介绍了不同卤代芳香化合物的生物降解。

本书可作为环境工程和给水排水工程专业本科高年级或研究生学习的参考书，也可供从事水污染控制工程的科技人员参考。

本书由项目组成员及蒋金辉（铁道部第四勘测设计院）、祁建民（广梅汕铁路总公司）、张安平（中国环境科学研究院）编写，周岳溪主编。其编写得到了有关专家、领导的热情支持和关怀。主编的导师顾夏声院士和钱易院士给予了指导，中国环境科学研究院的刘鸿亮院士对本书也提出了宝贵的意见。顾夏声院士为本书作了序。在此，作者谨表示衷心的感谢。

由于水平所限，书中欠妥和错误之处在所难免，真诚欢迎读者批评指正。

编　者

1997. 5

目 录

第一章 生物还原脱卤	(1)
第一节 生物还原脱卤	(1)
第二节 生物还原脱卤酶	(14)
第二章 非氯代芳香化合物	(27)
第一节 非氯代芳香化合物的细菌降解	(27)
第二节 非氯代芳香化合物的真菌降解	(37)
第三章 氯代苯甲酸	(40)
第一节 氯代苯甲酸的细菌降解	(40)
第二节 氯代苯甲酸的藻类降解	(44)
第三节 氯代苯甲酸的真菌降解	(44)
第四节 土壤中及混合菌的氯代苯甲酸降解	(44)
第四章 氯代苯	(46)
第一节 氯代苯的纯种微生物降解	(46)
第二节 氯代苯的混合微生物降解	(48)
第五章 氯 酚	(51)
第一节 氯酚的纯种菌降解	(51)
第二节 氯酚的真菌降解	(53)
第三节 氯酚的混合菌降解	(53)
第六章 五氯酚	(57)
第一节 五氯酚的好氧生物降解	(57)
第二节 五氯酚的厌氧生物降解	(61)
第三节 五氯酚的真菌降解	(66)
第七章 氯苯氧基和氯苯除草剂	(68)
第一节 2,4-二氯苯氧乙酸的生物降解	(68)
第二节 2-甲基-4-氯苯氧乙酸的生物降解	(70)
第三节 2,4,5-三氯苯氧乙酸的生物降解	(71)
第四节 4-氯苯氧乙酸的生物降解	(72)
第五节 其他苯氧型除草剂的生物降解	(72)
第六节 氯苯型除草剂的生物降解	(76)
第八章 苯酰胺及混合除草剂	(77)
第一节 氯代苯胺的生物降解	(77)
第二节 氯代苯胺的真菌降解	(78)
第三节 氯代苯胺在土壤中的降解	(79)
第四节 脲类除草剂的生物降解	(80)

第五节	氯代苯胺基甲酸酯除草剂的生物降解	(81)
第六节	酰基苯胺除草剂的生物降解	(82)
第七节	混合性农药的生物降解	(84)
第九章	氯代联苯	(86)
第一节	PCBs 的纯种微生物降解	(86)
第二节	混合微生物 PCBs 的降解	(89)
第十章	DDT 及其相关化合物的生物降解	(91)

第一章 生物还原脱卤

第一节 生物还原脱卤

--、还原脱卤定义

还原脱卤是大量卤代化合物生物降解的重要途径，这些化合物包括有机氯杀虫剂、烷基溶剂、卤代芳基化合物等，其中许多是有毒的、环境持久性强的污染物质。对于某些污染物，如多氯联苯（PCBs）、六氯苯（HCB）、四氯乙烷（PCE）和五氯酚（PCP）等，还原脱卤是其唯一的生物降解机制。表 1-1 列出了这类化合物的俗称和化学名称。脱卤通常能使异源化合物的毒性降低，易于生物降解，是大多数卤代芳香族化合物厌氧生物降解的初始步骤。某些聚卤化合物的好氧降解过程也存在还原脱卤。在杀虫剂和工业化学品的环境循环降解过程中还原脱卤广泛存在，并在污染物和有害废物的生物处理中具有应用潜力。

还原脱卤是从分子上去除卤取代基的同时使分子得到电子的过程。主要存在两种形式，第一是氢解，即分子上的一个卤素取代基被一个氢原子代替（图 1-1 中 a 和 b）；第二是邻位还原，即从相邻的两个碳原子上去除两个卤素取代基（去除两个卤原子），并在两碳原子间形成一附加键（图 1-1 中 c）。氢解能够转化烷基和芳基卤代物，而邻位还原只能转化烷基卤代物，这两个过程都需要电子供体（还原剂）。在生物还原脱卤过程中卤素原子均以卤素阴离子形式释放。

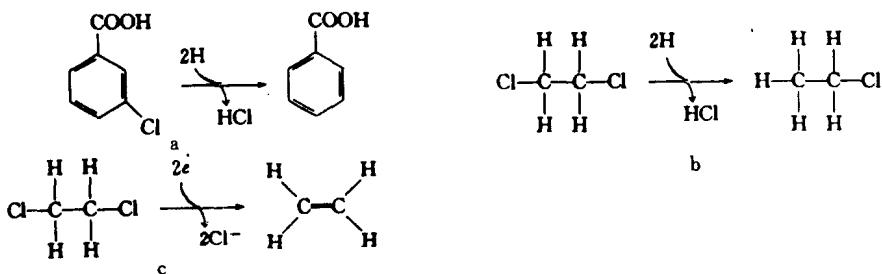


图 1-1 还原脱卤实例

a——3-氯苯甲酸还原脱卤生成苯甲酸；b——1, 2-二氯乙烷还原脱卤生成氯乙烷；
c——1, 2-二氯乙烷的邻位脱卤

表 1-1 化合物的俗称和化学名称

俗 称	化 学 名 称
草不绿	2-氯 2,6-二乙基-N-(甲氧甲基)-乙酰苯胺
艾氏剂	1,2,3,4,10,10-六氯-1,4-内,外-5,8-二亚甲基萘
除草定	5-溴-3-仲-丁基-6-甲基尿嘧啶
四氯化碳	四氯甲烷
氯 仿	三氯甲烷

续表

俗 称	化 学 名 称
氯硝酚钠	4-硝基苯-2,4,6-三氯苯基醚
氯化苦	三氯硝基甲烷
DOD	1,1-二氯-2,2-双(<i>p</i> -氯苯基)乙烷
DDT	1,1,1-三氯-2,2-双(<i>p</i> -氯苯基)乙烷
狄氏剂	1,2,3,4,10,10-六氯-6,6-环氧-1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氯-1,4-内,外-5,8-二亚甲基萘
二溴化乙烯	1,2-二溴乙烷
HCB	六氯苯
七 氯	1,4,5,6,7,8,8-七氯-3a,5,7,7a-四氯化-4,7-亚甲基茚
高丙体六六六	γ-1,2,3,4,5,6-六氯环乙烷
甲氧氯	1,1,1-三氯-2,2-双(<i>p</i> -甲氧基苯)乙烷
一氯甲烷	一氯甲烷
二氯甲烷	二氯甲烷
PCB	多氯联苯
PCE(全氯乙烯)	四氯乙烯
PCP	五氯酚
TCE	三氯乙烯
TPN	2,4,5,6-四氯间苯二氯
2,4,5-T	2,4,5-三氯苯氧基乙酸
氯乙烯	一氯乙烯

二、混合培养

与其他的厌氧过程一样，还原脱卤由共生菌群完成。与纯培养研究相比，混合培养的菌群，较真实地模拟了自然环境或生物净化工程中实际菌群的生栖活动，因此，这种研究方法具有实际价值。

1. 驯 化

一般地，与烷基还原脱卤相比，驯化对于芳基还原脱卤更为重要。厌氧菌群对许多有机氯杀虫剂和烷基溶剂的还原脱卤往往无驯化期或驯化期较短（少于1个月），其原因可能是微生物中一直存在非专一性的还原脱卤酶。芳基还原脱卤的驯化期通常长达几个月，例如，自然土壤接种6个月后，才能进行卤代苯、苯代甲酸的还原脱卤。微生物经驯化后，便可迅速进行芳基卤代物的脱卤。因此，在芳基还原脱卤的研究中，必须考虑驯化期。

大多数芳基还原脱卤的研究偏重于驯化后的生物代谢过程，对驯化过程却了解甚少。Linkfield等研究了卤代苯甲酸还原脱卤的驯化过程。研究表明，驯化因基质不同而不同：同一种基质，不同接种物驯化期具有再现性；驯化期的长短与后续的脱卤速率呈反比。Linkfield等还发现，驯化期微生物出现下列现象：①遗传变化；②诱导作用；③优先基质完全降解（即二次生长现象）；④开始繁殖时，有效降解菌数量很低。

D. tiedjei的纯培养过程中发现，苯甲酸盐的脱卤可诱导产生。Kohring等在卤代酚的脱卤研究中发现，12℃储存两个月的湖底沉积物驯化期延长。此发现与二次生长现象不符，即储存往往缩短驯化期，但却与驯化理论相一致，即在储存期间脱卤生物活性减弱，从而，只有延长驯化时间才可繁殖有效的脱卤菌群。驯化时间与脱卤速率呈反比，这与驯化时间依赖脱卤菌生长繁殖的观点相一致。芳香基的还原脱卤需要驯化，而烷基的还原脱卤却不需要驯化，因此，脱卤菌的生长繁殖至少部分地决定驯化时间的长短。自然环境中存在的芳基还原脱卤菌群比烷基还原脱卤菌群稀少，从而分离鉴定芳基还原脱卤的纯种菌的难度较大（参见

有关纯培养章节)。

不同情况下的驯化期是有差异的。脱卤菌群繁殖到一定的数量后，才能呈现明显的还原脱卤现象，这样，还原脱卤过程中必然存在最大的脱卤菌群量。驯化的目的就在于培养出足够量的脱卤菌群。也就是说，通过驯化，创造适宜的脱卤环境，消除其中的抑制性底物(参见电子受体部分)，减小氧化还原电位。因此整个处理系统在驯化初期无明显的脱卤作用。另一方面，不同的卤代芳香族化合物的生物毒性不同，相应的驯化时间也就不一样。只要脱卤菌群的生长依赖于脱卤作用(无论直接影响还是通过代谢产物间接影响)，脱卤速率就对脱卤菌群的生长产生影响。

2. 富集

还原脱卤活性不仅可以富集，而且具有选择性。污染场所的某些生物菌群，可以逐渐适应某些异源化合物。通过延长培养时间，PCB 污染的河流底泥可对 PCBs 进行脱卤代谢，但未受污染的河流底泥中的微生物却不具备这一性能，并且接种受污染的底泥比接种未受污染的底泥使 PCBs 脱卤所需驯化时间短。在实验室，通过连续的接种培养，可以富集到许多底物(包括卤代苯甲酸盐，卤代酚，4-氯间苯二酚，二氯苯胺和 PCBs 等)的芳基还原脱卤微生物。结果表明，通过转接初始培养物，脱卤速率逐渐增加，驯化时间则不断缩短。在微生物培养中，驯化和富集属常规实验。但对异源底物来说却十分重要。异源物质特别是 PCB、HCB 和氯苯胺等，若仅仅是脱去了其中的一些氯取代基，其剩余的碳水化合物并不降解，因此这些物质就不能维持微生物的生长。在这些情况下，驯化和富集决定着还原脱卤自身的选择压，此选择压可能是正的(如作为底物)或负的(如用于解毒)。

上述还原脱卤活性的富集培养均包括芳基卤代物质。由于鉴定了许多能使烷基卤代物脱卤的纯种微生物，所以以烷基卤代物为底物的连续接种富集培养的报道非常少。混合菌群对 PCB 和狄氏剂的脱卤能力经过连续接种培养后仍能维持，并且在某些情况下，连续培养(生物反应器)确实能适应烷基卤代物。然而，目前尚未清楚其中个别脱卤微生物的选择性机理。

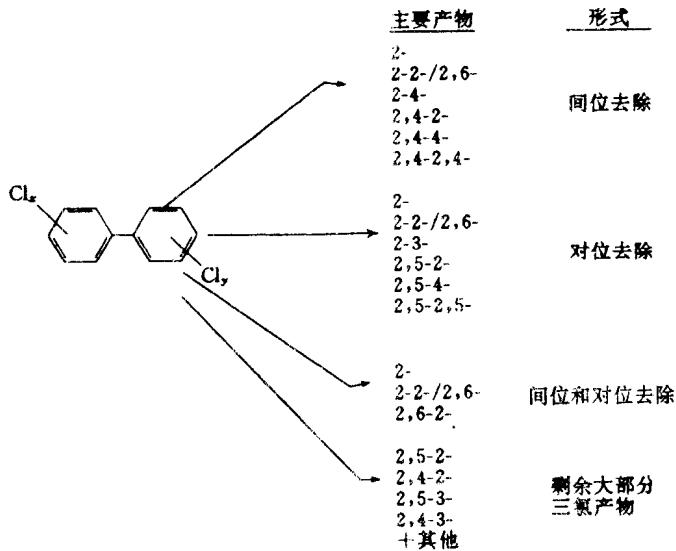


图 1-2 PCB 脱卤的途径

3. 专一性

上述烷基还原脱卤菌群的驯化和富集通常具有底物专一性，其专一性对应于芳基化合物

的类型（如苯酸盐或酚）、卤素在苯环上的位置（如邻、间或对位）和卤素原子的类型（如 Cl、Br 或 I）。使 3-氯苯甲酸盐脱卤的富集菌群能够脱除苯甲酸邻、间和对位上的 Br 和 I，但却不能使其他卤代芳基化合物脱卤。Boyed 和 Shelton 对一氯酚的三种同分异构体分别进行了驯化培养，发现了两种不同的脱卤形式，一种专一性的作用于邻位和对位氯，另一种专一性的作用于间位和对位氯。另外，苯酚脱卤过程中也具有区域专一性。各种海底沉积物富集菌群对氯代儿茶酚的脱卤具有明显的专一性，这些海底沉积物富集时，其底物并不是氯代儿茶酚，而是氯代儿茶酚的结构类似物。但是，并非所有脱卤的专一性都十分明显，Struijs 和 Rogers 的实验结果表明，二氯苯酚和二氯苯胺可以交叉驯化，但其相应一氯代谢产物之间却不可交叉驯化。

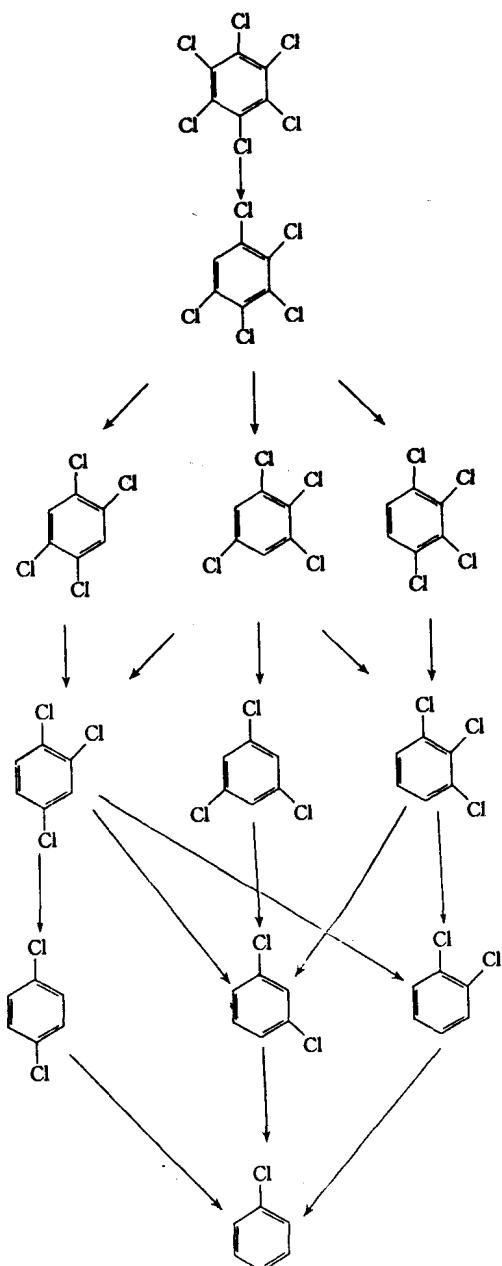


图 1-3 HCB 厌氧还原脱卤的不同途径

弱极性芳基卤代物的还原脱卤具有多种专一性。不同微生物的培养物通过不同脱氯途径代谢 PCB 而生成不同的混合物（图 1-2）。这些脱氯途径与 PCB 脱氯途径类似。HCB 脱氯途径的多样性与 PCBs 脱氯途径的多样性相似（图 1-3）。3,4,5-三氯儿茶酚也存在着不同的脱卤途径（图 1-4）。根据上述的专一性可提出下列假说，即脱卤由具有不同脱卤酶的特殊微生物催化，其专一性决定于酶、微生物或具有广泛生理学性能的菌群。然而，环境因素也可影响产物的形成过程。只有在相同条件下，对单一菌种或菌群进行测试，才能排除环境因素的干扰。

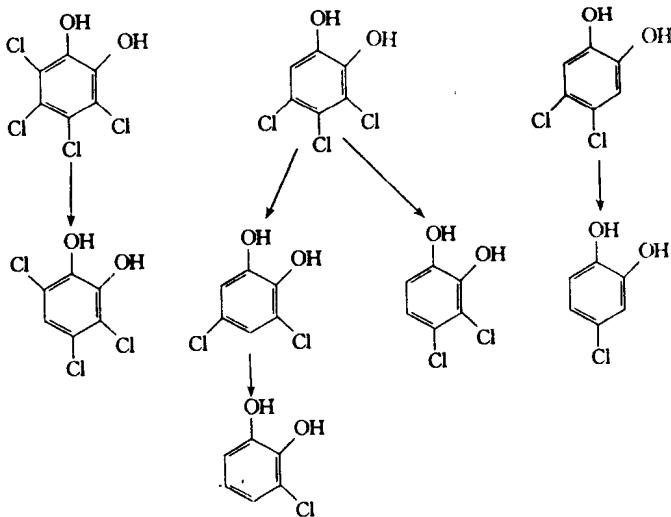


图 1-4 3,4,5-三氯儿茶酚的还原脱卤反应

非限定性厌氧菌群的芳基还原脱卤具有底物专一性，而烷基还原脱卤却无明显的专一性。其原因包括：①烷基还原脱卤普遍存在（表 1-2）；②某些纯培养能使多种烷基卤代物还原脱卤（表 1-3）；③无细胞培养物能使多种烷基卤代物还原脱卤（表 1-4）。

尽管如此，某些烷基还原脱卤反应仍表现出一定的底物专一性。例如，林丹的邻位还原脱卤反应和狄氏剂氢解反应由不同的微生物催化，因为维持 Strinkland 发酵过程的氨基酸仅对林丹的邻位还原脱卤具有促进作用。

表 1-2 混合厌氧培养中的烷基还原脱卤

底 物	接 种 物	底 物	接 种 物
草不绿	河流沉积物	卤代乙烷	生物反应器
DDT	鹅肠		亚表土
	牛瘤胃		厩肥、腐殖土
	海口沉积物		生物反应器
	湖泊沉积物		富集培养
	哺乳动物的肠子		厩肥、腐殖土
	羊痘瘤胃		土壤
	下水污泥		亚表土
	青贮饲料		土壤
	土壤		土壤
1,2-二溴-3-氯丙烷	土壤	七氯	羊痘瘤胃
2,3-二溴丁烷	土壤	毒杀芬	下水污泥
狄氏剂	土壤	林丹	淤泥
	绵羊瘤胃		土壤
	小鸡粪		羊瘤胃
卤代甲烷	土壤		小鸡粪
	下水污泥	甲氯氟	土壤
		灭蚊灵	下水污泥

表 1-3 生物纯培养中的还原脱卤

基 质	培 养 物	基 质	培 养 物
烷基卤代物		卤代甲烷	A. woodii
3-氯丁酸盐	Clostridium spp.		Clostridium spp.
DDT	Aerobacter aerogenes		D. autotrophicum
	面包酵母		E. coli
	细菌		M. thermoautotrophicum
	Proteus vulgaris		Methanosaerina spp.
	Serratia marcescens		Pseudomonas putida
	E. coli	七氯	Bacteria
	放线菌		Actinomycetes
	Trichoderma viride	林丹	Clostridium spp.
	下水道污泥分离物		Facultative anaerobes
	湖底沉积物分离物		P. putida
	藻类	甲氧基氯	Aerobacter aerogenes
狄氏剂	Clostridium spp.	三氯乙烷	Clostridium sp.
卤代乙烷	Acetobacterium woodii		
	M. thermoautotrophicum		
	Methanococcus spp.	芳基卤代物	Flavobacterium sp.
	Desulfobacterium	氯代氢醌(PPC 代谢物)	Rhodococcus spp.
	autotrophicum		D. tiedjei
卤代乙烯	A. woodii	氯酚	Alcaligenes denitrificans
	M. thermoautotrophium	卤代苯甲酸盐	D. tiedjei
	Methanococcus spp.		
	Methanosaerina spp.		
	D. tiedjei		

表 1-4 无细胞培养中的还原脱卤

底 物	无细胞系统	底 物	无细胞系统
烷基卤化物		林丹	F ₄₃₀
DDT	Aerobacter aerogene		Clostridium rectum
	提取液		提取液
	E. coli 提取液		Clostridium sphenoides
	Hydrogenomonas sp.		提取液
	提取液	灭蚊灵	羟基血红素
	亚铁血红素	毒杀芬	羟基血红素
	维生素 B ₁₂		
	p. putida 中的 P-450	芳香基卤化物	
卤代甲烷	亚铁血红素	氯代氢醌	Flavobacterium sp.
	咜啉	(PPC 的代谢物)	提取液
	F ₄₃₀		Rhodococcus spp.
	P. putida 中的 P-450		提取液
卤代乙烷	亚铁血红素	卤代苯	羟基血红素
	Methanosaerina barkeri		维生素 B ₁₂
	提取液		F ₄₃₀
	羟基血红素	PPC	维生素 B ₁₂
卤代乙烯	维生素 B ₁₂	卤代苯甲酸	D. tiedjei 的细胞提取液

混合菌群催化多卤代烷基化合物和多卤代芳基化合物生成一些低卤中间产物聚集现象。这种连续脱卤有助于了解降解途径，其原因可能是：①热力学上，多卤同系物容易脱卤；②多卤代的同系物对低卤代同系物的脱卤具有抑制作用；③不同的菌种完成不同的脱卤步骤。

人们对第一种机制的认识较普遍，但要在混合培养系统中证明它较困难。二氯苯甲酸明显抑制其产物一氯苯甲酸脱氯的动力学分析证实了第二种脱卤机制。第三种机制存在于另外一些情况下，此时不同的生物菌群去除酚的不同的卤代基。

4. 电子受体

通常，电子受体对厌氧微生物代谢具有限制性作用，决定着厌氧微生物的组成，直接影响菌群中还原脱卤微生物的存在，并进一步影响还原脱卤过程的电子需求量。表现为细胞内电子的多路传输或不同细菌种属对电子受体的竞争。因此，电子受体对厌氧菌群的还原脱卤代谢的作用机理是相当复杂的。

硫酸盐（硫酸盐还原菌的电子受体之一）对还原脱卤具有抑制作用。J·M Sulflite 实验室研究了垃圾填埋场渗滤液污染的地下水蓄水层内相距非常近两个点中厌氧微生物的还原脱卤作用，这两个点分别为产甲烷作用占优势及硫酸盐还原作用占优势。两个点的微生物均可进行 2,4,5-三氯苯氧乙酸盐的脱卤代谢。其中，硫酸盐还原作用占优势的试样，硫酸盐对还原脱卤抑制作用很强，但投加乙酸盐（电子供体）可以消除抑制，出现还原脱卤现象。产甲烷作用占优势的试样，能够进行氯代苯胺、氯代苯甲酸盐、氯酚和氯代苯氧乙酸的脱卤和矿化。硫酸盐或硫酸盐修正的蓄水层悬浮液可会抑制除草定杂环上溴的脱除（图 1-5）。蓄水层悬浮液中投加硫酸盐不影响 2,3,4,5-四氯苯胺的脱氯，却影响其产物三氯苯胺的进一步脱氯。因此，硫酸盐对这种蓄水层悬浮液还原脱卤具有抑制作用；但是，硫酸盐在其他环境或对其他异源化合物的作用则应另当别论。

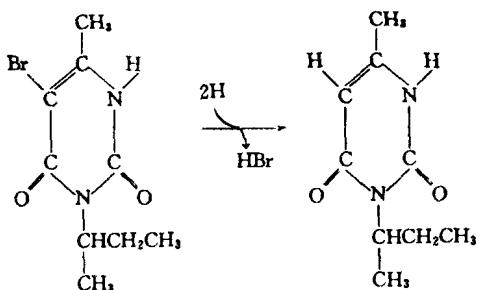


图 1-5 除草定杂环上的还原脱卤

在另外一些情况下，硫酸盐并不直接抑制还原脱卤而是影响脱卤活性的富集培养。Kohring 等研究了淡水沉积物中酚类化合物的脱卤，结果发现，硝酸盐可完全抑制 2,4-二氯酚的脱氯作用；硫酸盐则会延长其驯化期，降低初使邻位脱氯速率，抑制产物 4-氯酚的脱氯。然而，在没有硫酸盐情况下，首先用 4-氯酚驯化，驯化结束后再投加硫酸盐，结果硫酸盐不仅被还原成为硫，并且对 4-氯酚的脱氯影响甚微。

硫酸盐和硝酸盐并不总是抑制还原脱卤。Sharak Gentner 等用不同点的河流和海湾沉积物研究了硫酸盐和硝酸盐对一氯苯甲酸和一氯酚降解过程的影响。结果表明，一般情况下硫酸盐和硝酸盐通常会抑制二者的脱氯降解，但也有例外。产甲烷作用的抑制性化合物——溴乙烷硫酸盐 (BES)，同时也抑制上述物质的降解，说明甲烷细菌参与了此降解过程。因为：(1)

产甲烷菌可同时降解天然基质及异源化合物；②脱卤菌依赖于产甲烷菌互营共生。

但是，BES 对产甲烷作用的影响尚未证实，它对脱卤过程的直接影响也未被排除。另外 3CB 和 4-氯酚的降解需要硝酸盐；硫酸盐可促进 4-氯酚的降解。在硫酸盐还原条件下，河流沉积物的培养物可以降解所有的三个一氯酚和 2,4-二氯酚。4-氯酚是 2,4-二氯酚降解的一种暂时的中间产物，因此，2,4-二氯酚降解经过了还原脱卤过程。在这些培养物中，硫酸盐还原抑制剂——钼酸盐能够抑制氯代酚降解，从而表明硫酸盐还原菌直接或间接参与了氯代酚的降解。据报道，海底沉积物中，2,4-二溴酚的脱卤伴随着硫酸盐还原。此时，钼酸盐并不影响 2,4-二溴酚的脱溴，却阻碍其中间产物的降解。

烷基的还原脱卤作用对电子受体和抑制剂呈现不同的反应。在产甲烷作用或硫酸盐还原条件下，PCE 可还原脱卤。产甲烷条件下脱卤彻底，硫酸盐还原条件下则只能部分脱卤。产甲烷条件下代谢受 BES 抑制，硫酸盐还原条件下不受此影响。因此，这两种条件下的 PCE 脱卤是由不同菌群完成的。表 1-3 所示，产甲烷菌的纯种培养可 PCE 脱卤，因此在产甲烷菌培养物中，甲烷菌可脱卤。Sewell 等的研究表明，以表土和亚表土为接种物进行产甲烷菌培养时，硝酸盐、钼酸盐和 BES 会抑制其对 PCE 的脱卤；与此相反，Bouwer 却发现，以亚表土为接种物进行培养时，培养物中投加了硝酸盐，其中仍发生 PCE 脱卤反应。

通常人们认为，氧抑制还原脱卤反应，因为自然环境中典型的还原脱卤过程发生于厌氧条件下，并且需要较低的氧化还原电位。但实际并非如此。在好氧条件下，微生物可进行六氯乙烷还原代谢生成 PCE，也可进行芳香基的加氢代谢作用。

氧、硝酸盐和硫酸盐是厌氧微生物最常见的脱卤抑制剂，其抑制作用随生物条件和化学条件的变化而变化。电子受体的影响决定于是否存在能够利用电子受体的菌群，这些菌群与脱卤微生物竞争电子供体。另外，在一些菌群中，电子受体直接抑制微生物脱卤的现象，而在另一些菌群中，随着非脱卤菌群的选择性生长，电子受体对脱卤的抑制作用也随之增强。因为，一般地，与脱卤菌群相比，非脱卤菌群的生长率较高，电子供体的竞争方面具有优势。但是，某些脱卤菌群电子供体捕获率明显高于其他菌种。在少数情况下，脱卤反应不受硫酸盐和硝酸盐抑制，甚至需要硫酸盐及硝酸盐的参与。产甲烷菌利用 CO₂ 为电子受体并不抑制还原脱卤作用。某些菌群进行还原脱卤时，甚至需要产甲烷菌存在，其原因可能是产甲烷菌参与了厌氧微生物的互养共代谢，并为这种互养共代谢提供了适宜的物理化学条件。虽然混合菌群催化烷基还原脱卤的研究很少，但是，电子受体对烷基还原脱卤和芳基还原脱卤的影响是相似的。

5. 其他营养物

与电子受体相比，其他营养物（包括电子供体、碳、氮、磷及微量元素）对还原脱卤影响的研究报道相对较少。大多数的混合菌群的芳基还原脱卤试验中，不另外投加这些营养物，可由接种污泥（沉积物、污泥或蓄水层土壤）供给。电子供体可能是难降解物质（如腐殖质），卤代化合物被完全降解时，它们也可提供电子，充当碳源。在一般情况下，富集培养物在连续转接过程中，可矿化卤代芳香族化合物，并以此作为唯一的有机碳源和能源。混合培养中的烷基还原脱卤研究中，经常加入有机底物作为潜在电子供体和碳源。

在混合培养体中投加各种营养物，可以提高还原脱卤的活性或富集该活性。糖、有机酸、氨基酸、甲醇、甲酸盐和 H₂ 可以加快氯酚、氧桥氯甲桥萘、林丹、4-氯树脂酚、2,4,5-三氯苯酚乙酸、PCBs 和 PCE 的脱卤过程。非限定性基质（如酵母提取液、胰蛋白酶、瘤胃液、污泥漂浮物和紫花苜蓿）也能不同程度地加快 4-氯树脂酚和 DDT 的脱卤，在一些情况下，所

投加的营养物作为还原脱卤的电子供体，而在另一些情况下，所投加的营养物可维持脱卤微生物生长繁殖。非限定性基质能提供必需的氨基酸、维生素和微量元素。另外，如果脱卤过程需要生物群不断交替繁殖（建立一个低的氧化还原电位）或互养共生（提供维生素或阻止抑制物的积累），营养物则可通过维持非脱卤生物生长加快脱卤过程。虽然非限定性微生物菌群十分复杂，但了解非限定性还原脱卤微生物菌群的营养要求，对于利用它们进行实际生物处理十分重要。

6. 温 度

温度直接影响还原脱卤的反应速率及菌群组成。Kohring 等研究了温度对淡水湖泊底泥的 2,4-二氯酚代谢作用的影响，结果发现，温度既影响驯化期长短，又影响脱氯作用的反应速率。如，5~50℃之间可进行还原脱氯反应，但最大反应速率在 30℃ 和 43℃，说明存在两种截然不同的脱卤菌群；另外，仅在 15~30℃ 范围内，温度和脱氯率之间存在相关关系。因此，不能通过外推法，利用在试验室进行的较高温度下的脱卤速率求得温度低于 15℃ 的自然环境的脱卤速率。另据报道，PCB 还原脱氯最佳温度为 25℃；当温度为 12℃ 时，脱氯速率明显下降；温度超过 37℃ 时，其脱氯作用被抑制。显然，低温严重抑制微生物在许多栖息环境中的脱氯作用。但是，在温带地区的泥温条件下，微生物仍可进行还原脱氯代谢。

7. 基 质

卤代芳香族化合物的疏水性不利于微生物的摄取，从而影响其生物脱卤作用。基质的摄取效果，直接影响脱卤速率的大小。另外，许多基质的毒性，也会影响脱卤率。吸附、挥发、过滤、化学分解、光分解等作用不仅影响卤代化合物的水溶液浓度，也会影响这些化合物初级降解速率。另外，颗粒物表面可以促使附着在其上的微生物摄取疏水性化合物。

液体培养基中强疏水性芳香族化合物脱卤的研究包括各种载体（如液体有机相、沉积物、木屑、颗粒活性碳）的使用。载体对微生物脱卤作用的影响为：①不溶性化学物质的分散（从而增加其表面积）；②降低可溶性化学物质的浓度以致无毒；③浓缩微量化学物质（从而增加其与微生物的接触）。

三、纯培养

大多数具有还原脱卤能力的菌种的纯培养可进行烷基还原脱卤；而目前仅发现一种严格厌氧菌（即 *D. tiedjei DCB-1*）的纯培养能够进行芳基还原脱卤。因此，烷基脱卤和芳基脱卤之间存在着根本的区别。其他芳基还原脱卤微生物的分离尝试，均未成功。一些好氧细菌也可使芳基还原脱卤，但其中的卤代基可能阻止氧化降解。

1. 烷基脱卤生物

能够进行烷基还原脱卤的生物数量巨大、种类繁多，主要为真核生物和原核生物，包括严格的厌氧微生物、兼性厌氧微生物和好氧微生物（表 1-3）。这些微生物并非是通过还原脱卤活性的选择而分离的，相反，而大多数是被预先分离的实验发现具有脱卤能力的微生物。一些情况下，具有脱卤活性混合培养中分离出来，但在本质上不一定涉及到对脱卤作用的选择，微生物的烷基还原脱卤选择性尚待研究。催化 DDT 还原生成 DDD 的微生物完全不同，但活性却都一样，并且均可使烷基溶剂脱卤。Egli 等发现微生物的乙酰辅酶 A 途径与它们的氯代甲烷还原脱卤能力之间存在一定的相关关系。产甲烷菌、同型乙酸菌和某些硫酸盐还原菌通过利用乙酰辅酶 A 途径，并且均可催化还原脱卤。 CO_2 固定或乙酸盐氧化需要乙酰辅酶 A 参与，并且在包含类咕啉酶系统催化下的甲基基团的转移也需要乙酰辅酶 A 参与。烷基溶剂还