

# 土壤和沉积物中多氯代有机化合物厌氧降解研究进展

刘翠英<sup>1,2</sup>, 余贵芬<sup>1,\*</sup>, 蒋 新<sup>1</sup>, 樊建凌<sup>1,2</sup>

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 中国科学院土壤研究所, 南京 210008 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** :多氯代有机化合物 (PCOCs) 是土壤和沉积物中的典型污染物, 厌氧条件下 PCOCs 能够发生脱氯反应, 从而使其毒性大大降低, 脱氯后形成的低氯化化合物可以进一步好氧降解, 直至完全矿化。从 PCOCs 的降解过程出发, 重点综述了几种典型 PCOCs 的厌氧脱氯机理以及几种重要影响因素, 阐明了脱氯反应是 PCOCs 厌氧降解的关键步骤, 反应的发生必须有还原剂提供电子, 微生物的参与尤为重要, 同时展望了同位素示踪法在研究 PCOCs 降解机制上的应用, 以及开发高效降解 PCOCs 微生物的必要性等。

**关键词** :土壤; 沉积物; 多氯联苯; 有机氯农药; 厌氧脱氯; 微生物

**文章编号** :1000-0933 (2007) 08-3482-07 **中图分类号** :X131.3 **文献标识码** :A

## Advances in anaerobic degradation of polychlorinated organic compounds (PCOCs) in soils and sediments

LIU Cui-Ying<sup>1,2</sup>, YU Gui-Fen<sup>1,\*</sup>, JIANG Xin<sup>1</sup>, FAN Jian-Ling<sup>1,2</sup>

1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture Development, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Acta Ecologica Sinica* 2007 27 (8) 3482 ~ 3488.

**Abstract** :Polychlorinated organic compounds (PCOCs), which are still produced and used heavily, are typical contaminants in soils and sediments. They bring serious harm to the environment due to their high toxicity and persistence. Thus, it is of critical significance to probe into the mechanism of PCOCs degradation and to seek the effective degradation methods. PCOCs could be dechlorinated in anaerobic conditions, thus decreasing their persistence and toxicity. The resultant lower chlorinated products from dechlorination can be sequentially degraded until completely mineralized in aerobic conditions.

Starting with the process of PCOCs degradation, this article mainly reviews the mechanism of dechlorination of several typical PCOCs, i. e., chlorinated hydrocarbon, chlorinated benzene, organic chlorinated pesticide, PCBs and PCDD/PCDF, including their processes of dechlorination and the relation between dechlorination and molecular structure. Some important influencing factors are also discussed. This article elucidates in detail that dechlorination is the key step during the degradation of PCOCs. The participation of microorganisms is particularly essential. The environmental condition, primarily including the physical and chemical characteristics of soils or sediments, brings great influence on the degradation of PCOCs. The occurrence of the dechlorination must involve the electron donors offered by the reducers, such as metals and organic carbon. Other electron acceptors also have certain effects. Finally, the application of isotopic tracing techniques

**基金项目** :国家重点基础研究与发展规划 (973) 资助项目 (2002CB410805); 江苏省国家自然科学基金重点资助项目 (BK2005220)

**收稿日期** :2006-07-13; **修订日期** :2006-12-11

**作者简介** :刘翠英 (1982 ~ ) 女, 安徽太和人, 硕士生, 主要从事土壤环境化学研究. E-mail :cyliu@issas.ac.cn

\* **通讯作者** Corresponding author. E-mail :gfyu@issas.ac.cn

**Foundation item** :The project was financially supported by National Basic Research and Development Program of China (No. 2002CB410805) and Key Project of Jiangsu Provincial Natural Science Foundation (No. BK2005220)

**Received date** :2006-07-13; **Accepted date** :2006-12-11

**Biography** :LIU Cui-Ying, Master candidate, mainly engaged in soil environmental chemistry. E-mail :cyliu@issas.ac.cn

to the study on the degradation mechanism of PCOCs , as well as the need of developing economical organic carbon compounds and highly effective microorganisms for the degradation of PCOCs is recommended.

**Key Words** soils ; sediments ; PCBs ; OCPs ; anaerobic dechlorination ; microorganisms

多氯代有机化合物 (简称 PCOCs )是一类典型的环境污染物 ,主要包括氯代烃、氯代苯、有机氯农药、多氯联苯 (PCBs )和二恶英类化合物<sup>[1]</sup> ,这些化合物通常具有较高的化学稳定性、脂溶性和生物富集性等特征<sup>[2]</sup> 。大多数的氯代有机物具有较高的毒性和较强的“三致”作用 ,许多 PCOCs 是内分泌干扰物或潜在的内分泌干扰物<sup>[3]</sup> ,环境中的 PCOCs 对自然生态和人类健康造成严重的威胁。

许多有机氯代化合物过去曾经被大量生产和使用 ,如 19 世纪 30 年代至 90 年代全世界至少生产和应用多氯联苯 130 万 t ,六六六 140 万 t<sup>[4,5]</sup> ,而有些有机氯化合物至今仍在生产使用。即使一些 PCOCs 类化合物早已停止生产 ,如 :多氯联苯 (PCBs )、DDT、六六六、五氯酚等 ,但由于其半衰期长 ,如今在土壤和沉积物中仍能被大量检出<sup>[6~9]</sup> 。土壤和沉积物是 PCOCs 重要的源和汇 ,其中的 PCOCs 比其他环境介质高出一至几个数量级<sup>[10,11]</sup> 。

近几十年来氯代化合物的降解一直是学术界的研究热点。PCOCs 一旦进入土壤和沉积物中 ,就会被其中的土壤组分特别是有机组分吸附结合 ,很难迁移到其他介质中 ,因此 ,原位降解是净化土壤和沉积物中 PCOCs 的主要方式 ,又由于微生物的高效性使得生物降解成为 PCOCs 有效降解的重要方式。PCOCs 含有较多的氯取代基 ,很难被好氧微生物降解 ,而厌氧条件下 PCOCs 容易发生还原脱氯作用。业已证明 ,正是由于氯取代基的存在使 PCOCs 的持久性大大增强 ,PCOCs 经过脱氯反应脱除了氯取代基后 ,使这类化合物的毒性和持久性大大降低 ,同时其脱氯中间产物可以从缺氧环境中释放出来 ,进入好氧环境 ,更易被好氧微生物进一步降解 ,直至完全矿化<sup>[12]</sup> 。以下将对几种典型 PCOCs 的厌氧降解机理和影响因素分别进行论述。

1 PCOCs 的厌氧降解机理

厌氧条件下 ,PCOCs 主要发生还原脱氯反应 ,即脱去氯原子的同时为分子提供电子。还原脱氯首先要有还原剂提供电子 ,然后通过微生物将电子转移至最终的受体 PCOCs 上<sup>[13]</sup> 。

土壤和沉积物中主要的 PCOCs 有多氯联苯 (PCBs )、DDTs、六六六 (HCH )、六氯苯 (HCB )、五氯酚 (PCP )等。土壤和底泥中多氯代 PCBs (以 4 ~6 氯代 PCBs 为主 )占很大部分 ,可达 PCBs 总量的 85% 以上<sup>[10,14]</sup> ,而且多氯代 PCBs 也易在生物体内富集<sup>[15]</sup> ,DDTs 和 HCH 曾经是使用量很大的农药 ,在环境中的残留量大且生物降解性较差<sup>[8,12]</sup> ,HCB 的主要来源是农业生产和化工污染 ,而且我国仍在生产 ,而 PCP 在过去的几十年被广泛用作木材防腐和作为蛋白质物质 (如胶、皮革、纸等 )保存剂 ,农业方面更多的用作杀虫剂、除莠剂、灭钉螺剂等<sup>[7]</sup> 。因多个氯取代基的存在 ,使这类化合物的毒性和持久性大大增强 ,虽然在中国除六氯苯以外的其他几种有机氯农药已被禁用多年 ,但由于其高残留性和持久性 ,仍然对环境造成威胁。

在土壤和沉积物中能够使 PCBs 厌氧脱氯的微生物广泛存在 ,低氯代 PCBs (Cl≤4 )可被好氧微生物矿化成无机物 ,而多氯代 PCBs (Cl>4 )在好氧条件下很难降解<sup>[10]</sup> ,这是因为 Cl 原子强烈的吸电子性使环上电子云密度下降 ,当 Cl 的取代个数越多 ,环上电子云密度越低 ,氧化越困难 ,体现出的好氧生化降解性越低 ;相反 ,在厌氧条件下 ,环境的氧化还原电位越低 ,电子云密度较低的苯环在酶的作用下越容易受到还原剂的亲核攻击 ,Cl 越容易被取代 ,从而很快地脱去变为低氯代 PCBs<sup>[13]</sup> 。多氯代 PCBs 在厌氧条件下脱氯变为 4 个氯代 PCBs 后就很难再厌氧脱氯降解 ,如 PCB<sub>138</sub> 在厌氧条件下能够还原脱氯生成 4 氯代的 PCB<sub>42</sub> ,PCB<sub>44</sub> 和 PCB<sub>48</sub> 后<sup>[16]</sup> ,很难再发生厌氧降解 ,但可以进一步被好氧降解直至完全矿化<sup>[13]</sup> ,厌氧条件下 ,p , p'-DDT 容易脱氯转化为 p , p'-DDD 和 p , p'-DDE 且主要产物是 p , p'-DDD ,p , p'-DDD 在后期降解为 p , p'-DDE<sup>[17~19]</sup> ;一般而言 ,厌氧脱氯过程使 HCH 降解为低氯代的苯类 ,低氯代苯再被微生物进一步好氧降解 ,如 γ-六六六在厌氧沉积物中脱氯主要转化为二氯苯<sup>[12,20,21]</sup> ,在有专性降解六六六微生物的条件下 ,六六六能够完全脱氯形成

苯<sup>[22,23]</sup>,HCB 还原脱氯过程为 HCB (六氯苯)→PCB (五氯苯)→1,2,3,5-TeCB (四氯苯)→1,3,5-TCB (三氯苯)→1,3-DCB (二氯苯),其中 1,3,5-TCB (三氯苯)是六氯苯的主要脱氯产物<sup>[21,24]</sup>;PCP 的厌氧脱氯降解过程为 PCP 脱去一个氯变为 2,3,4,6-四氯酚,然后依次脱氯转化为 2,4,6- TCP (三氯酚)和 4-氯酚,脱氯中间产物 2,3,4,6-四氯酚也可以依次脱氯转化为 2,4,5- TCP (三氯酚)和 3,4- CP (二氯酚)<sup>[25]</sup>。也有人认为 3-氯酚 (3-CP)是五氯酚脱氯降解的最终产物<sup>[26]</sup>。

脱氯反应是氧化还原过程,因此 PCOCs 的空间结构和氧化还原电势影响其降解程度。PCBs 的脱氯主要是发生在间位和对位,也有少数邻位脱氯,且两个氯原子分别处于两个苯环比在同一苯环上更容易被脱去<sup>[27]</sup>。这是因为氯原子置换在不同位置的分子总能量  $E_T$ 、焓  $H^0$  和自由能  $G^0$  数值不同,其顺序为 2 (6)位 > 3 (5)位 > 4 位,即置换在 2 (6)位最不稳定,且两个氯原子在同一苯环比分别处于两个苯环的  $E_T$ 、 $H^0$  和  $G^0$  增大<sup>[28]</sup>。六六六各种异构体的脱氯速率由大到小的顺序为  $\gamma > \alpha > \delta > \beta$ ,这是因为轴线上的 Cl<sup>-</sup> 越多降解越快,而  $\gamma$ 、 $\alpha$ 、 $\delta$ 、 $\beta$  异构体轴线 Cl 原子数分别为 3、2、1、0<sup>[29]</sup>。

由此可见,氯的取代基越多,厌氧脱氯显得越容易,而相对的好氧降解越困难。因此,厌氧脱氯是实现 PCOCs 降解的关键一步,然而 PCOCs 在脱氯转化为低氯代的化合物后,就很难再继续脱氯,所以,在进行第一步的厌氧脱氯之后,再进行好氧降解可以实现 PCOCs 彻底降解,这也是 PCOCs 有效降解的最理想步骤。

## 2 影响 PCOCs 厌氧脱氯的因素

PCOCs 的还原脱氯过程主要是微生物代谢过程,近年来,国内外主要研究了微生物类型、环境条件、电子供体等因素对 PCOCs 厌氧脱氯的影响。

### 2.1 微生物类型

由于 PCOCs 化学性质非常稳定,使其在自然环境中很难化学降解,而在土壤和沉积物中存在大量微生物,一些微生物能够产生脱卤酶,从而降解环境中各种结构的 PCOCs,如在未受 PCBs 污染的沉积物中加入 PCBs,沉积物中的微生物能够使 PCBs 脱氯降解,这说明土壤和沉积物中存在大量能够降解 PCOCs 的微生物<sup>[30]</sup>。由于不同微生物的代谢方式不同,因此,微生物的类型直接影响 PCOCs 的厌氧降解过程。

不同的菌落对 PCOCs 的降解效率不同,原因在于脱氯依赖于微生物代谢过程提供电子、营养成分和维持最优的氢浓度,脱氯微生物和非脱氯微生物的交互作用与脱氯微生物的专性对脱氯也有影响<sup>[31]</sup>。如各种条件下 PCBs 的脱氯能力依次为:产甲烷条件 > 硫酸盐还原条件 > 反硝化还原条件<sup>[32]</sup>;PCP 在产甲烷条件和硫酸盐还原条件下能够加速脱氯降解,而在反硝化还原条件 PCP 的降解被抑制<sup>[33,34]</sup>。尽管有报道,产甲烷菌的存在有利于 PCOCs 厌氧生物降解,但也有研究表明,产甲烷菌与脱氯微生物都需要  $H_2$ ,他们之间存在着竞争<sup>[35]</sup>。由于产甲烷菌是一大类复杂的微生物,其对脱氯的影响是严格促进还是抑制还很难定论。

另外,对于不同的 PCOCs 已分离出各自的特种菌,例如,有效降解 PCBs 的菌种: *Flavobacterium* sp. 和 *Pseud. cepacia* (Acc110),许多白腐真菌包括 *Corioloipsis polyzona*, *Phanaerochaete chrysosporium* 和 *Trametes versicolor* 都能矿化 PCBs<sup>[1,36]</sup>;DDT 的降解菌: *Serratia marcescens* DT-1P 和 *Pseudomonas aeruginosa* DT-Ct1<sup>[37]</sup>;六六六 (HCH)各异构体的降解菌:  $\alpha$ -HCH 降解菌 *P. vesicular*,  $\beta$ -HCH 降解菌 *Spingomonas paucimobilis*,  $\gamma$ -HCH 降解菌 *Xanthomonas* sp.<sup>[22]</sup>;五氯酚的降解菌种有 *Mycobacterium chlorophenolicum* 和 *Sphingomonas chlorophenolica* RA<sub>2</sub><sup>[1]</sup>。这些特种菌能以各自的氯代化合物作为碳源进行代谢,微生物代谢的同时也降解了这些 PCOCs。要达到有效降解某种 PCOCs 的目的,选择合适的专性微生物类型尤为关键。

### 2.2 环境条件

近年来对于影响氯代有机物的厌氧脱氯环境因素的研究主要包括土壤和沉积物的性质,诸如本身组分、含水量、pH、温度、Eh 等。不同环境条件下,PCOCs 的厌氧降解速率和脱氯程度不同,而且 PCOCs 的脱氯方式也存在差异。

研究认为处于吸附态的 PCOCs 不能为微生物所利用,而由于 PCOCs 的高度憎水性,很容易被土壤和沉积物吸附,土壤和沉积物中有机质的含量、颗粒大小、胶体组成决定其吸附能力<sup>[38]</sup>,从而影响 PCOCs 的厌氧降

解效率。沉积物不同含水量对脱氯作用也有影响,由于含水量影响脱氯微生物的数量,随着沉积物含水量的减少,其最大脱氯率随之降低<sup>[39]</sup>。

一般来说,较高 pH 有利于 PCOCs 的厌氧脱氯,如六六六和 *p,p'*-DDT 在碱性条件下降解较快<sup>[40]</sup>,当 pH 上升较快时对应的 DDT 缺氧降解较快,这是因为 DDT 的还原脱氯与细胞色素氧化酶及辅基 FAD 有关,而 FAD 与氢的传递有关,在碱性条件下,有利于 FADH<sup>+</sup> 释放 H<sup>+</sup> 并传递给 DDT,促进其还原脱氯<sup>[18]</sup>,另外还可能因为具有还原脱氯能力的微生物可能是嗜碱性的厌氧微生物<sup>[41]</sup>。

温度对 PCOCs 厌氧脱氯有很大影响,它不仅影响脱氯速率和程度,还影响 PCOCs 的脱氯方式。沉积物中 aroclor1260 厌氧脱氯最优温度为 20~27℃ 且在不同的温度范围内存在不同的脱氯模式<sup>[42]</sup>;PCE 降解效率在 30~37℃、pH 在 7.2~9.0 范围内最好<sup>[34]</sup>,而 TCE 及其脱氯产物在 pH 为 7、温度为 35℃ 左右还原脱氯效率最高<sup>[43]</sup>。当然,不同的研究体系因素复杂,要针对降解具体氯代物的特性微生物才能定出最佳的 pH 值和最适宜的温度。

土壤和沉积物环境中氧化还原电位 (Eh) 是由众多因素作用的结果。Eh 的大小也直接影响还原脱氯过程,理论上 Eh 越低越利于还原脱氯的发生,但也有研究表明,Eh 值与脱氯之间没有相关性<sup>[33,45]</sup>。这可能由于体系中微生物和其他复杂因素共同作用的结果,其机理还有待进一步探讨。

2.3 电子供体和电子受体

PCOCs 还原脱氯是在厌氧环境下由有机质或其它还原性物质作为电子供体,通过微生物将电子转移至最终的电子受体 PCOCs 上。因此,没有电子供体就不存在 PCOCs 的还原脱氯过程,在此过程中其他电子受体的存在对 PCOCs 的还原脱氯也有很大影响。大量研究表明,零价金属和碳源可以作为有效的电子供体促进 PCOCs 还原脱氯,而金属化合物作为电子受体抑制 PCOCs 还原脱氯作用。

2.3.1 金属和金属化合物对 PCOCs 厌氧降解的影响

零价金属可以加速还原脱氯。Fe<sup>0</sup> 作为还原剂可以促进还原脱氯反应,因为 Fe<sup>0</sup> 可以作为产 H<sub>2</sub> 源,反应式为  $Fe^0 + 2H_2O = Fe^{2+} + 2OH^- + H_2$ 。反应产生的 H<sub>2</sub> 为还原脱氯提供电子<sup>[45]</sup>。如向 *p,p'*-DDT 污染土壤中添加 5% Fe<sup>0</sup> 时,能显著加速 *p,p'*-DDT 的脱氯效率,每克沉积物中添加 0.1g Fe<sup>0</sup> 能使其中的 PCBs 脱氯过程明显加快,用 50mg 银铁混合物处理 0.5 mg PCP,可以显著增加 PCP 的脱氯程度<sup>[19,45,46]</sup>。

高价的金属化合物作为电子受体抑制还原脱氯作用。如外加 MnO<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 条件下,土壤中 PCP 的脱氯过程被抑制,这不仅因为 Mn<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 与 PCOCs 争夺电子,而且 Mn<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 抑制了厌氧微生物的活性<sup>[33,47]</sup>。由此可见,金属的价态决定其在环境中提供电子还是接受电子,从而影响 PCOCs 还原脱氯的过程。

2.3.2 碳源对 PCOCs 厌氧降解的影响

缺氧状态下,土壤和沉积物中多氯代有机污染物的还原脱氯受碳源的影响非常大,碳源不仅提高环境中微生物的活性和增加 PCOCs 的溶解性,而且在被微生物利用时能够生成电子提高 PCOCs 的还原脱氯效率<sup>[1]</sup>。因此,添加有机物料能够有效提高 PCOCs 的还原脱氯效率。研究表明,乳酸盐在转化成丙酸盐和醋酸盐,最终转化成甲烷的过程中能够提供电子,乙醇、甲醇、丙酸盐、醋酸盐也都适合作为脱氯的电子供体<sup>[48]</sup>,也有研究表明,在缓慢产氢气的条件下,脱氯反应更容易发生,如厌氧条件下,土壤中 β-HCH 在 H<sub>2</sub> 作为电子供体的厌氧条件下还原脱氯转化为苯和氯苯<sup>[23]</sup>。糖类、醇类、有机酸等有机碳在发酵的过程中能够生成氢气,从而能够使有机氯化物发生脱氯反应<sup>[49]</sup>。

针对外加小分子有机质 (主要包括脂肪酸、醇类和糖类) 对各种类型的 PCOCs 厌氧脱氯影响已有较多研究,小分子有机质能够产生氢气并作为电子供体<sup>[33]</sup> 甚至参与电子转化<sup>[49]</sup>,从而使 PCOCs 脱氯降解被加强。如缺氧环境外加甲醇、丙酸、丁酸、乳酸钠、丙酸钠或葡萄糖等均能显著提高 β-HCH、DDT、PCBs 等的生物降解效率<sup>[20,41,50,51]</sup>。小分子有机质对 PCOCs 的厌氧脱氯有明显的促进作用,但由于这类有机质的价格较高,对于大量应用于修复土壤中的 PCOCs 污染缺乏可行性。

环境中一些复杂有机质在分解时转化为氢气、醇和有机酸等能够加速还原脱氯<sup>[52]</sup>。如小麦秸秆在土壤

微生物的作用下不断分解,转化为小分子量的脂肪酸和醇类物质等,产物以乙酸、丁酸和乙醇为主<sup>[53]</sup>,这些有机质能为还原脱氯提供电子<sup>[54]</sup>。厌氧产甲烷条件下,添加玉米棒、木屑、废纸、废甘蔗糖作为基质和电子供体时,基质在腐殖化的过程中,被微生物降解逐渐生成挥发性脂肪酸(乙酸、丙酸和丁酸),这些脂肪酸被微生物利用生成甲烷,同时为 TCE 的脱氯反应提供电子<sup>[52]</sup>。因此从经济效益上考虑,选择复杂有机质如我国丰富的有机物料资源来修复 PCOCs 污染的土壤更可行。

### 3 研究展望

综上所述,厌氧条件下,选择合适的微生物种类、环境条件、添加电子供体可以有效地降解土壤和沉积物中的多氯代有机化合物,使这类化合物的毒性大大降低。脱氯后的低氯代产物在厌氧条件下很难继续降解,但可以进入好氧环境,被微生物进一步好氧降解,直至完全矿化。因此,选择厌氧与好氧工艺的组合,能使多氯代的化合物先在厌氧条件下脱氯,继而好氧矿化,使其彻底降解。

外加脂肪酸、糖类和醇类等小分子有机碳能够有效加速氯代有机化合物的脱氯降解,这方面的研究也比较多,但对于各种有机碳加速脱氯的具体机理还不够明确,例如不同有机碳被微生物利用后的氧化还原过程以及各种有机碳提供电子的难易程度还没有确证。因此,针对有机碳的转化与 PCOCs 脱氯的分子动力学过程还有待进一步深入研究。另外,从经济效益上考虑,可以选择一些废弃的有机物料作为碳源来加速降解 PCOCs,如植物残体在腐殖化的过程中能够生成脂肪酸和醇类等小分子有机质,从而能够达到与小分子有机碳同样的加速脱氯效果。

同位素示踪技术已成为当今环境化学领域研究的新方法,利用同位素标记可以准确跟踪化合物的转化过程。尤其对于有机污染物,由于其在土壤和沉积物中很容易与环境中的有机质紧密结合,用普通的提取和检测方法很难准确测定。但应用同位素标记法就可以克服这方面的问题,从而能够揭示有机污染物的降解过程和外加基质的作用机制。

多氯代有机化合物的高毒性和持久性为寻找其有效降解措施提出了挑战。基因工程菌的构建是一项很有意义的工作,通过基因工程技术可构建有效降解 PCOCs 的新微生物,构造方法包括构建新的代谢途径、扩大现有代谢途径的可利用基质、提高基质的转化程度、避免有抑制作用中间产物的累积、避免进入“死端”代谢产物的降解路线等,为实现 PCOCs 的高效降解开辟新的途径。

### References :

- [1] Wang S J, Chen J W, Zhao Z Q, *et al.* Biodegradation of PCOC in soil/sediment and its application in remediation. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2000, 1 (6): 1—6.
- [2] Chen H M ed. *Environmental Soil Science*. Beijing: Science Press, 2005. 277—283.
- [3] Younes M. Specific issues in health risk assessment of endocrine disrupting chemicals and international activities. *Chemosphere*, 1999, 39 (8): 1253—1257.
- [4] Willett K L, Ulrich E M, Hies R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 2197—2207.
- [5] Breivik K, Sweetman A, Pacyna J M. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance. Approach 1. Global production and consumption. *The Science of the Total Environment*, 2002, 290: 181—198.
- [6] Gong Z M, Cao J, Li B G, *et al.* Residues and distribution characters of HCH in soils of Tianjin area. *China Environmental Science*, 2003, 23 (3): 311—314.
- [7] Xu N, Li X P, Wang Y R, *et al.* Research progress in degradation of pentachlorophenol. *Modern Chemical Industry*, 2003, 23 (Suppl.): 82—85.
- [8] Grimalt J O, Drooge B L van, Ribes A, *et al.* Fernandez P. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes. *Chemosphere*, 2004, 54 (10): 1549—1561.
- [9] An Q, Dong Y H, Wang H, *et al.* Residues of PCBs in Agricultural Fields in the Yangtze Delta, China. *Environmental Science*, 2006, 27 (3): 528—532.
- [10] Bi X H, Xu X B. Behaviors of PCBs in Environment. *Progress in Chemistry*, 2000, 12 (2): 152—160.
- [11] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, *et al.* Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China. *Chemosphere*, 2003, 52: 1423—1430.
- [12] Jia Q Z, Quan X, Chen S, *et al.* Kinetics of Anaerobic Degradation of Lindane in Liaohe River Sediment. *Environmental Science*, 2000, 21 (3):

44—47.

- [13] Gao J, Luo Y M. Advance in Bioremediation for Soil Contaminated with Polychlorinated Biphenyls (PCBs). *Journal of Anhui Agriculture Science*, 3 (11): 2119—2121.
- [14] Nie X P, An T C, Yang Y F, *et al.* Analysis of PCBs in the sediments and fish from freshwater fishponds in the earl River Delta, China. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25 (5): 1138—1145.
- [15] Pääkkönen J P J, Rantalainen A L, Karels A, *et al.* Bioaccumulation of PCBs in Burbot (*Lota lota* L.) After Delivery in Natural Food. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 49: 223—231.
- [16] Royal C L, Preston D R, Sekelsky A M, *et al.* Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in landfill Leachate. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2003, 51: 61—66.
- [17] Quensen III J F, Mueller S A, Jain M K, *et al.* Reductive dechlorination of DDE to DDMU in marine sediment microcosms. *Science*, 1998, 280: 722—724.
- [18] Zhao H M, Quan X, Yang F L, *et al.* Basic research on the bioremediation of p, p'-DDT contaminated sediment by adding short chain organic substrate. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22 (1): 51—54.
- [19] Yao F X, Jiang X, Yu G F, *et al.* Evaluation of accelerated dechlorination of p, p'-DDT in acidic paddy soil. *Chemosphere*, 2006, 64 (4): 628—633.
- [20] Ma A Z, Wu J, Wang T, *et al.* Isolation and characterization of a HCH degradation *Sphingomonas* sp. stain BHC-A. *Acta Microbiologica Sinica*, 2005, 5 (5): 728—732.
- [21] Jia Q Z, Wang X, Li G J, *et al.* Kinetics of the anaerobic degradation of HCB and  $\gamma$ -HCH in Liaohe River sediment. *China Environmental Science*, 2005, 25 (6): 52—55.
- [22] Middeldorp P J M, Jaspers M, Zehnder A J B, *et al.* Biotransformation of a-, b-, c-, and d-hexachlorocyclohexane under methanogenic conditions. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30: 2345—2349.
- [23] Doesburg W van, Eekert M H A van, Middeldorp P J M, *et al.* Reductive dechlorination of b-hexachlorocyclohexane (b-HCH) by a *Dehalobacter* species in coculture with a *Sedimentibacter* sp. *FEMS Microbiology Ecology*, 2005, 54: 87—95.
- [24] Brahushi F, Dorfler U, Schroll R, *et al.* Stimulation of reductive dechlorination of hexachlorobenzene in soil by inducing the native microbial activity. *Chemosphere*, 2004, 55: 1477—1484.
- [25] Magar V S, Stense, H D, Puhakka J A, *et al.* Sequential Anaerobic Dechlorination of Pentachlorophenol: Competitive Inhibition Effects and a Kinetic Model. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33 (10): 1604—1611.
- [26] Wilson G J, Khodadoust A P, Suidan M T, *et al.* Anaerobic/aerobic biodegradation of pentachlorophenol using GAC fluidized bed reactors: optimization of the empty bed contact time. *Water Science and Technology*, 1998, 38 (7): 9—17.
- [27] Abraham W R, Nogales B, Golyshin P N, *et al.* Polychlorinated biphenyl-degrading microbial communities in soils and sediments. *Ecology and Industrial Microbiology*, 2002, 5: 246—253.
- [28] Wang Z Y, Han X Y, Zhai Z C, *et al.* Study on Thermodynamic Property and Relative Stability of a Series of Polychlorinated Biphenyls by Density Functional Theory. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63 (11): 964—972.
- [29] Buser H R, Muller M D. Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexne isomers in sewage sludge under anaerobic conditions. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 664—672.
- [30] Wiegel J, Wu Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. *FEMS Microbiology Ecology*, 2000, 32: 1—15.
- [31] Yin P J, Li P J. Recent advances on bioremediation mechanism of PCBs contamination in soil and sediment. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 6 (1): 1—7.
- [32] Chang B V, Chou S W, Yuan, S Y. Microbial dechlorination polychlorinated biphenyls in anaerobic sewage sludge. *Chemosphere*, 1999, 39: 45—54.
- [33] Chang B V, Zheng J X, Yuan S Y. Effects of alternative electron donors, acceptors and inhibitors pentachlorophenol dechlorination in soil. *Chemosphere*, 1996, 3 (2): 313—320.
- [34] Chang Y C, Hatsu M, Jung K, *et al.* Degradation of a variety of Halogenated Aliphatic Compounds by an Anaerobic Mixed Culture. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1998, 86 (4): 410—412.
- [35] Doong R A, Chang S M. Relationship between electron donor and microorganism on the dechlorination of carbon tetrachloride by an anaerobic enrichment culture. *Chemosphere*, 2000, 40: 1427—1433.
- [36] Beaudette L I A I, Davies S I, Fedorak P I M I, *et al.* Comparison of gas chromatography and mineralization experiments for measuring loss of selected polychlorinated biphenyl congeners in cultures of white rot fungi. *Applied Environment Microbiology*, 1998, 64 (6): 2020—2025.
- [37] Bidlan R, Manonmani H K. Aerobic degradation of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by *Serratia marcescens* DT-1P. *Process Biochemistry*, 2002, 38 (1): 49—56.
- [38] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partion equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science and Technology*, 1983, 17 (4): 227—231.
- [39] Cho Y C, Kwon O S, Sokol R C, *et al.* Microbial PCB dechlorination in dredged sediments and the effect of moisture. *Chemosphere*, 2001, 43 (8): 1119~1126.

[40] Du L Y , Zhang G Y , Jin W. Effect of microorganism and HA on degradation of OCPs in different pH. *Jiangsu Agriculture Science* ,2005 ,5 :120—124.

[41] Chen X W , Ma R X , Sun A Q , *et al.* Study on the anaerobic degradation of  $\beta$ -HCH by microorganism. *Environmental Chemistry* ,1983 ,2 (3) :31—36.

[42] Wu Q , Bedard D L , Wiegel J. Temperature determine the pattern of anaerobic microbial dechlorination of aroclor1260 primed by Woods Pood sediment. *Applied Environment Microbiology* ,1997 ,63 (12) :4818—4825.

[43] Zhuang P , Pavlostathis S` G. Effect of temperature , pH and electron donor on the microbial Reductive dechlorination of chloroalkenes. *Chemosphere* ,1995 ,31 (6) :3537—3548.

[44] Chang B V , Chen K S , Yuan S Y. Dechlorination of 2 ,4 ,6-TCP by an. anaerobic mixed culture. *Chemosphere* ,1995 ,13 :3803—3811.

[45] Rysavy J P , Yan T , Novak P J. Enrichment of anaerobic polychlorinated biphenyl dechlorinators from sediment with iron as a hydrogen source. *Water Research* ,2005 ,39 (570) :569—578.

[46] Marshall W D , Kubatova A , Lagadec A J M , *et al.* Zero-valent metal accelerators for the dechlorination of pentachlorophenol (PCP) in sub critical water. *Green Chemistry* ,2002 ,4 (1) :17—23.

[47] Lovley D R , Coates J D , Woodward J C , *et al.* Benzene oxidation coupled to sulfate reduction. *Applied Environment Microbiology* ,1995 ,61 :953—958.

[48] Middeldorp P J M , Wolf J D , Zehnder A J B , *et al.* Enrichment and Properties of a 1 ,2 ,4-Trichlorobenzene-Dechlorinating Methanogenic Microbial Consortium. *Applied Environment Microbiology* ,1997 ,63 :1225—1229.

[49] Nollet H , Putte I V D , Raskin L , *et al.* Carbon/electron source dependence of polychlorinatedbiphenyl dechlorination pathways for anaerobic granules. *Chemosphere* ,2005 ,58 :299—310.

[50] Fennell D E , Gossett J M , Zinder S H. Comparison of butyric acid , ethanol , lactic acid , and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene. *Environmental Science and Technology* ,1997 ,31 :918—926.

[51] Natarajan M R , Wu W M , Wang H , *et al.* Dechlorination of spiked PCBs in lake sediment by anaerobic microbial granules. *Water Research* ,1998 ,32 (10) :3013—3020.

[52] Wu W M , Nye J , Jain M K , *et al.* Anaerobic dechlorination of TCE to ethylene using complex organic materials. *Water Research* ,1998 ,32 ,5 :1445—1454.

[53] Fan Y T , Zhang Y H , Zhang S F , *et al.* Efficient conversion of wheat straw wastes into biohydrogen gas by cow dung compost. *Bioresource Technology* ,2006 ,97 :500—505.

[54] Vera S M , Werth C J , Sanford R A. Evaluation of Different Polymeric Organic Materials for Creating Conditions That Favor Reductive Processes in Groundwater. *Bioremediation Journal* ,2001 ,5 (3) :169—181.

参考文献：

[1] 王帅杰,陈景文,赵志强,等. 土壤/沉积物中多氯代有机物的生物降解及其在污染修复中的应用. *环境污染治理技术与设备* ,2000 ,1 (6) :1~6.

[2] 陈怀满主编. *环境土壤学*. 北京 :科学出版社 ,2005. 277~283.

[6] 龚钟明,曹军,李本纲,等. 天津地区土壤中六六六 (HCH) 的残留及分布特征. *中国环境科学* ,2003 ,23 (3) :311~314.

[7] 徐宁,吕效平,王延儒. 五氯酚降解研究进展. *现代化工* ,2003 ,23 (增刊) :82~85.

[9] 安琼,董元华,王辉,等. 长江三角洲典型地区农田土壤中多氯联苯残留状况. *环境科学* ,2006 ,27 (3) :528~532.

[10] 毕新慧,徐晓白. 多氯联苯的环境行为. *化学进展* ,2000 ,12 (2) :152~160.

[12] 贾青竹,全燮,陈硕,等. 高丙体六六六在辽河沉积物中的缺氧降解动力学. *环境科学* ,2000 ,21 (3) :44~47.

[13] 高军,骆永明. 多氯联苯 (PCBs) 污染土壤生物修复的研究进展. *安徽农业科学* ,2005 ,33 (11) 2119 ~ 2121.

[14] 聂湘平,安太成,杨宇峰,等. 珠江三角洲池塘养殖中多氯联苯的环境归趋. *生态学报* ,2005 ,25 (5) :1138~1145.

[18] 王尊尧,韩香云,翟志才,等. 多氯联苯系列化合物的热力学性质和稳定性的密度泛函理论研究. *化学学报* ,2005 ,63 (11) :964~972.

[20] 赵慧敏,全燮,杨凤林,等. 小分子有机碳源对滴滴涕污染沉积物生物修复作用的基础研究. *环境科学学报* ,2002 ,22 (1) :51~54.

[22] 马爱芝,武俊,汪婷,等. 六六六 (HCH) 降解菌 *Sphingomonas* sp. BHC-A 的分离与降解特性的研究. *微生物学报* ,2005 ,5 (5) :728~732.

[23] 贾青竹,王昶,李桂菊,等. HCB 与  $\gamma$ -HCH 在辽河沉积物中的缺氧降解动力学. *中国环境科学* ,2005 ,25 (6) :52~55.

[31] 殷培杰,李培军. 土壤和沉积物中多氯联苯污染的生物修复机理研究进展. *环境污染治理技术与设备* ,2005 ,6 (1) :1~7.

[40] 杜亚丽,章钢娅,靳伟. 不同 pH 值条件下微生物和胡敏酸对有机氯农药降解的影响. *江苏农业科学* ,2005 ,5 :120~124.

[41] 陈兴吴,马瑞霞,孙安强,等. BHC (乙体)微生物厌气降解的研究. *环境化学* ,1983 ,2 (3) :31~36.