

张 雪, 刘维涛, 梁丽琛, 等. 多氯联苯(PCBs)污染土壤的生物修复[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):1-11.

ZHANG Xue, LIU Wei-tao, LIANG Li-chen, et al. Bioremediation of soils polluted by polychlorinated biphenyls (PCBs)[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 1-11.

多氯联苯(PCBs)污染土壤的生物修复

张 雪, 刘维涛*, 梁丽琛, 陈 晨, 霍晓慧, 李 松

(南开大学环境科学与工程学院环境污染过程与基准教育部重点实验室/天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300350)

摘 要:多氯联苯(PCBs)是一类持久性有机污染物(POPs), 因氯原子取代位置和数量的不同共有 209 种同系物。近年来, 土壤中的 PCBs 污染问题已引起人们的广泛关注。由于 PCBs 具有高分子稳定性、低水溶性和颗粒相高吸附势, 土壤基质中 PCBs 的去除极其困难。此外, PCBs 的高憎水性和亲脂性使之易于在动物体脂肪组织和母乳富集。生物修复技术是指利用生物有机体(绿色植物、微生物和动物)的作用将环境中污染物转化为无害或低毒产物的过程。生物修复技术具有成本低、高效和环境安全等特征, 被认为是可替代传统的土壤污染修复技术的最佳选择之一。因此, 通过综述国内外土壤 PCBs 污染现状和健康效应, 以及土壤 PCBs 污染的生物修复最新研究进展和相关修复机理, 对微生物修复、植物修复和蚯蚓修复目前存在的问题和后续研究方向进行了讨论及展望, 以期今后生物修复 PCBs 污染土壤提供有益参考。

关键词:生物修复; 多氯联苯(PCBs); 土壤污染; 植物修复; 微生物修复; 蚯蚓修复

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)01-0001-11 doi:10.11654/jaes.2016.01.001

Bioremediation of soils polluted by polychlorinated biphenyls(PCBs)

ZHANG Xue, LIU Wei-tao*, LIANG Li-chen, CHEN Chen, HUO Xiao-hui, LI Song

(Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education / Tianjin Key Laboratory of Urban Ecology Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of persistent organic pollutants (POPs) and there are 209 PCB congeners identified as a function of chlorine numbers and position. In recent years, the pollution of PCBs in soils has aroused people's wide concern. PCBs are extremely hard to remove from soil matrix due to their high molecular stability, low solubility in water and high tendency to adsorb on particulate phase. In addition, their high hydrophobicity and lipophilicity make them susceptible to be accumulated in adipose tissue and breast milk of animals. Bioremediation is the process of converting the environmental contaminants into harmless or less toxic products by use of biological organisms (green plants, microorganisms and animals). Bioremediation, with the characteristics of low cost, high efficiency and high environmental safety, has been deemed as one of the most optimal alternative choices for traditional remediation of soil pollution. Therefore, the paper reviews the current pollution status and health effect of PCBs, the recent research progress on bioremediation of soil polluted by PCBs and relative mechanisms. Finally, the existing problems and future research directions of microbial remediation, phytoremediation and vermiremediation are discussed and prospected in the paper so as to provide useful references for bioremediation of soil contaminated by PCBs in the future.

Keywords: bioremediation; polychlorinated biphenyls (PCBs); soil pollution; phytoremediation; microbial remediation; vermiremediation

收稿日期: 2015-07-01

基金项目: 天津市应用基础与前沿研究计划(15JCYBJC22700); 国家自然科学基金(41471411); 教育部“创新团队发展计划”(IRT13024)

作者简介: 张 雪(1991—), 女, 硕士研究生, 主要从事环境生态修复领域的研究。E-mail: 1247868027@qq.com

* 通信作者: 刘维涛 E-mail: lwt@nankai.edu.cn; lwt405@hotmail.com

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一类人工合成的氯代芳香烃类持久性有机污染物 (POPs), 化学式为 $C_{12}H_{10-n}Cl_n (n \leq 10)$ ^[1]。1864 年, PCBs 首次被人工合成, 迄今全球 PCBs 生产量为 100~150 万 t, 其中约 30% 通过各种途径进入环境, 最终蓄积于土壤或沉积物中^[2-3]。PCBs 是高憎水化合物, 具有高亲脂性和生物蓄积性, 可通过食物链的逐级生物放大作用危害动物和人体健康^[4]。

对于 PCBs 污染土壤的修复, 传统的物理/化学修复技术对环境干扰大、成本高昂且易造成二次污染^[5], 而生物修复技术 (Bioremediation), 即利用微生物、绿色植物及其酶类处理污染环境, 使其恢复到初始状态或达到环境健康水平^[6], 被认为是可替代传统修复技术的新兴技术, 具有生态安全、成本低廉和环境友好等优点^[5]。生物修复包括原位 (*in situ*) 生物修复和异位 (*ex situ*) 生物修复^[6]; 狭义的生物修复通常指微生物修复, 而广义的生物修复包括植物修复、微生物修复和动物修复。

近年来, PCBs 污染问题引起国内外研究者的日益关注。笔者利用 Web of Science TM 核心合集检索 (主题检索 Polychlorinated biphenyls or PCBs, 结果中检索 Remediation, 至 2015-07-09) 发现, 2004—2014 年间发表的有关 PCBs 污染修复的文献数量逐年增多 (图 1), 但仅有少量文献对 PCBs 污染的植物修复或微生物修复进行了综述报道^[7-8], 而有关 PCBs 污染广义生物修复的综述尚鲜有报道。因此, 本文综述了微生物修复、植物修复和动物修复 PCBs 污染土壤的最新研究进展, 探讨其强化修复技术, 并对后续研究进行讨论及展望, 以期今后生物修复土壤 PCBs 污

染的相关研究提供一定参考。

1 土壤中的 PCBs

1.1 PCBs 的来源、迁移和归趋

迄今未见环境中 PCBs 天然来源的文献报道。土壤中的 PCBs 来源于 PCBs 的生产、使用和处置过程, 土壤不断地接纳由各种途径输入的 PCBs^[8]。建筑、油漆和废旧设备是北美和欧洲土壤 PCBs 污染的重要来源, 而土壤和水体中的 PCBs 污染可挥发导致大气污染^[9]。此外, 电子垃圾的拆解和焚烧等活动也是形成环境 PCBs 污染的重要原因之一, 相关研究发现我国南方的某些电子垃圾拆解区土壤存在严重 PCBs 污染^[10]。

PCBs 具有较高的化学稳定性和半挥发性, 易于在环境中循环, 主要循环过程涉及污染场地的 PCBs 向大气挥发扩散, 经大气远距离输送并通过干湿沉降进入土壤和水体环境^[11], 而且大气中 PCBs 沉降是土壤 PCBs 污染的重要来源之一。PCBs 在环境中的迁移和归趋取决于 PCBs 的理化特性和环境介质特征。辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 常用于预测 PCBs 在环境中的移动性, PCBs 的 $\lg K_{ow}$ 值范围为 4.5~8.2, 其中 $\lg K_{ow} > 6$ 的高氯代 PCBs 主要与大气、土壤和沉积物中的颗粒物结合, 低氯代 PCBs 则主要以气相形态存在并可被大气远距离运输。因此, 土壤介质中通常包含较高比例的高氯代 PCBs, 而低氯代 PCBs 主要分布在大气中^[7]。据 Harrad 等^[12]估算, 英国约有 93.1% 的 PCBs 存在于土壤环境中, 海水和海洋沉积物中分别为 3.5% 和 2%, 而多达 0.2% 的 PCBs 可能存在于人体中。

1.2 PCBs 的含量

环境中的 PCBs 在 1966 年首次被检出^[13], 此后世界各地均有 PCBs 检出的报道, 甚至包括极地地区^[14]。Meijer 等^[15]调查发现, 全球 PCBs 土壤背景值为 26~96 900 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 5410 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Li 等^[16]研究报道, 全球土壤 PCBs 含量范围为 40~100 000 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值 4900 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 欧洲和北美洲含量较高, 平均值 (含量范围) 分别为 7500 (47~97 000)、4300 (110~25 000) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 亚洲和非洲地区含量较低, 平均值 (含量范围) 分别为 580 (120~2900)、390 (94~620) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 南美洲和澳大利亚的平均值 (含量范围) 分别为 1400 (61~9500)、280 (140~540) $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Ren 等^[17]对我国土壤中 51 种 PCBs 开展了系统的调查研究, 结果发现全国 52 个采样点的 PCBs 浓度范围为 138~1840 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 515 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为

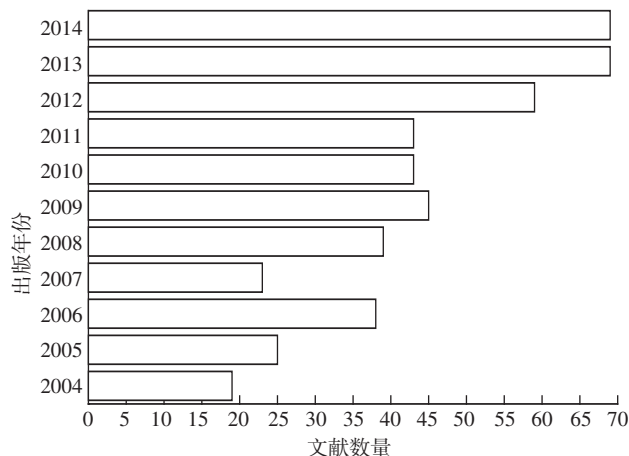


图 1 2004—2014 每年发表的有关 PCBs 污染修复的文献数量

Figure 1 Number of publications about PCBs remediation per year from 2004 to 2014

全球土壤背景值 $5410 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 1/10。我国本底土/农村土壤中 PCBs 同类物主要以三氯苯(~44%)和二氯苯(~28%)为主,而全球本底土主要以六氯苯(~46%)和五氯苯(~27%)为主,与我国城市土壤中 PCBs 的同类物构成较为类似^[15,17]。近年来,文献报道的国内外不同地区土壤 PCBs 含量如表 1 所示。

1.3 PCBs 的健康效应

PCBs 可通过摄食、吸入或皮肤接触进入动物体,在肝脏、肌肉和脂肪组织蓄积。通常情况下,PCBs 表现出低到中度毒性,动物实验半致死浓度(LD_{50})为 $0.5 \sim 11.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体质量^[1]。PCBs 引发的有害健康效应与其暴露途径、浓度和生物的年龄、性别有关^[8]。流行病学研究表明:PCBs 长期暴露可引发氯痤疮和 2 型糖尿病,损伤生物体的免疫、生殖、内分泌和神经系统^[5],导致较高的肝癌和恶性黑色素瘤发病率^[1]。美国环保局(EUSEPA)、卫生与公众服务部(DHHS)和国际癌症研究署(IARC)已将 PCBs 归类为“疑似人类致癌物”

(Suspected human carcinogens)^[5]。

2 微生物修复

微生物修复是指利用天然存在的或培养的功能微生物群,在适宜环境条件下,促进或强化微生物代谢功能,从而达到降低有毒污染物活性或降解成无毒物质的生物修复技术^[35]。微生物修复土壤 PCBs 的主要途径包括厌氧脱氯(Anaerobic dechlorination)和好氧生物降解(Aerobic biodegradation)^[7]。厌氧脱氯是一个能量输出过程,高氯代 PCBs 作为电子受体被还原成低氯代 PCBs^[36];而好氧生物降解通常被限制在低氯代 PCBs(氯原子数<5),通过氧化反应生成氯-2-羟基-6-氧-6-苯基己-2,4-二烯酸(Cl-HOPDA)和氯苯甲酸,开环甚至完全矿化^[37]。尽管还原脱氯并未降低 PCBs 的摩尔浓度,但这一过程却降低了其类二噁英毒性,从而使其更易于被好氧菌降解^[38]。

2.1 厌氧脱氯

表 1 国内外不同地区土壤中 PCBs 含量

Table 1 PCBs concentration in soils of various regions in China and abroad

采样点	土壤类型	PCBs	平均浓度/ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$	浓度范围/ $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$	参考文献
全球	本底土	$\Sigma 29 \text{ PCBs}$	5410	26~96 900	[15]
南极詹姆斯罗斯岛	偏远地区土壤	$\Sigma 7 \text{ PCBs}$	—	510~1820	[18]
瑞士	耕地、草原、果园土等	$\Sigma 7 \text{ PCBs}$	1600	500~12 000	[19]
法国塞纳河流域	工业、城市、城郊土壤	$\Sigma 7 \text{ PCBs}$	40 000	90~150 000	[20]
土耳其布尔萨	城市土壤	$\Sigma 7 \text{ PCBs}$	354	19~1321	[21]
葡萄牙阿威罗	城市土壤	$\Sigma 5 \text{ PCBs}$	2600	150~41 000	[22]
苏格兰格拉斯哥	城市土壤	$\Sigma 5 \text{ PCBs}$	9400	1900~43 000	[22]
意大利都灵	城市土壤	$\Sigma 5 \text{ PCBs}$	6600	720~86 000	[22]
瑞典乌普萨拉	城市土壤	$\Sigma 5 \text{ PCBs}$	2300	540~47 000	[22]
英国南部地区	1942—1992 年存档土壤	$\Sigma 4 \text{ PCBs}$	30 000	10 000~670 000	[23]
罗马尼亚	农村、城市和工业区土壤	$\Sigma 19 \text{ PCBs}$	41 200	n.d.~134 000	[24]
西班牙马德里	居住区土壤	$\Sigma 31 \text{ PCBs}$	32 000	9000~66 000	[25]
尼泊尔加德满都	城市土壤	$\Sigma 7 \text{ PCBs}$	—	141~40 316	[26]
泰国曼谷	城市土壤	$\Sigma 12 \text{ PCBs}$	—	190~11 400	[27]
中国	城市、农村和本底土	$\Sigma 51 \text{ PCBs}$	515	138~1840	[17]
中国香港	城市土壤	$\Sigma 7 \text{ PCBs}$	2450	70~9870	[28]
中国北京	城市土壤	$\Sigma 18 \text{ PCBs}$	11 700	n.d.~37 110	[29]
中国西藏高原东缘	高原表土	$\Sigma 25 \text{ PCBs}$	163	59~287	[30]
中国台州	农业土壤	$\Sigma 6 \text{ PCBs}$	16 800	500~46 700	[31]
中国天津	城市和农村土壤等	$\Sigma 7 \text{ PCBs}$	870	30~4360	[32]
中国珠江三角洲	稻田、菜地、果园土壤等	$\Sigma 14 \text{ PCBs}$	18 400	300~202 000	[33]
中国清远	电子垃圾拆解区土壤	$\Sigma 171 \text{ PCBs}$	3 886 000	81 300~12 045 000	[34]

注: $\Sigma 7 \text{ PCBs}$ 为 PCB 28、52、101、118、138、153 和 180 的浓度总和; $\Sigma 6 \text{ PCBs}$ 为 PCB 28、52、101、138、153 和 180 的浓度总和; $\Sigma 5 \text{ PCBs}$ 为 PCB 28、52、101、138、153 和 180 的浓度总和; $\Sigma 4 \text{ PCBs}$ 为 PCB 28、52、138 和 153 的浓度总和; $\Sigma 3 \text{ PCBs}$ 为 PCB 95、132 和 149 的浓度总和;—为该文献未报道;n.d.为未检出。

1987年, Brown等^[39]首次报道了底泥中 PCBs 的厌氧脱氯。Quensen等^[40]在实验室条件下证实了 PCBs 的微生物厌氧还原脱氯, 后续的研究发现厌氧脱氯导致了低氯代 PCBs 同系物在底泥中的富集, 且 PCBs 上氯取代位置的优先取代程度为间位>对位>邻位^[41]。Bedard等^[42]研究表明 PCBs 在厌氧环境中存在自然衰减的现象, 进一步证实了在厌氧条件下 PCBs 可以被微生物降解。PCBs 的微生物厌氧脱氯广泛存在于厌氧环境中, 包括淡水、河口和海洋的沉积物^[43]。

一般而言, 氯原子数量 ≥ 4 的 PCBs 难被好氧降解, 通常可被厌氧还原性脱氯, 即在厌氧微生物作用下, PCBs 作为电子受体, 其所含氯原子被氢原子取代, 其中 PCBs 间位和对位上的氯原子优先被氢原子取代, 而邻位上的氯原子较难被取代^[7]。Brown等^[44]通过对比 PCBs 同系物经厌氧脱氯损失和产物组成, 将 PCBs 的厌氧脱氯类型分为八类, 并将其命名为 M、Q、H'、H、P、N、LP 和 T, 而其他特殊的厌氧脱氯过程则可认为是这八种类型的组合。其中, 厌氧脱氯过程 N、M、H 的产物上的氯原子取代位 24-、246-取代模式 PCBs 上两侧无氯原子排布的对位氯和 23-、234-、235-取代模式 PCBs 上的间位氯, 恰是过程 LP 的目标反应位点, 二者联合即可完成彻底的脱氯, 使微生物修复的功效发挥到最大^[45]。

环境因素和条件对不同微生物的生长和代谢活动具有不同的影响, 进而影响 PCBs 厌氧脱氯速率、脱氯程度和脱氯历程, 其中影响微生物厌氧脱氯的因素包括: 温度、pH、可利用的碳源、电子供体、电子受体等。

2.1.1 温度

温度对 PCBs 还原脱氯的速率、程度、产物有重要的影响。Wu等^[46]在不同的温度梯度(4~66℃)观察微生物对沉积物中 Aroclor 1260 的脱氯情况, 结果证实存在一个最佳的总氯脱除温度范围(20~27℃), 不同的温度区间分别对应不同的脱氯过程。温度范围虽有部分重叠, 但单独的反应过程仍具有较强的温度依赖性: 8~30℃时类型 N(间位脱氯)为主导; 12~34℃时类型 P(对位脱氯)为主, 且温度越高反应速率越快; 18~30℃时也有类型 LP(无侧位氯取代对位脱氯)存在; 在 50~60℃的高温条件下则以类型 T(脱 2345-基团上的间位氯)为主。Tiedje等^[47]研究哈德逊河沉积物中 Aroclor 1242 在 12、25、37、45、60℃下还原脱氯时发现, Aroclor 1242 在 12℃时还原脱氯速度为 25℃时的两倍。

2.1.2 pH

pH 影响脱氯的主要途径包括: ①pH 改变 PCBs 在底泥介质上的吸附行为, 从而影响 PCBs 的生物利用性; ②pH 改变微生物菌群结构和活性; ③pH 直接影响吉布斯自由能和氧化还原电位^[48]。尽管在 pH 5~8 时 PCBs 还原脱氯都能够进行, 但还原脱氯的最佳 pH 范围为 7~7.5。pH 还可影响脱氯位置, 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^[49]。

2.1.3 可利用碳源

PCBs 的厌氧脱氯是一个还原反应, PCBs 在反应中作为电子受体, 脱氯微生物则需要其他化合物作为碳源和电子供体来维持自身的生理代谢活动和生长。外加碳源可为脱氯微生物的生长提供足够的碳和能量, 但也可能导致其他竞争微生物快速生长, 抑制脱氯微生物^[49]。Alder等^[50]研究指出添加脂肪酸(乙酸、丙酸、丁酸和己酸)能加速 PCBs 还原脱氯的速度。添加 20 mmol·L⁻¹ 丙酮酸盐和 10 mmol·L⁻¹ 苹果酸盐能促进 2346-CB 的间位脱氯, 而 20 mmol·L⁻¹ 丙酮酸盐能显著提高 246-CB 的对位脱氯^[49]。

2.1.4 电子供体和电子受体

H₂ 是 PCBs 脱氯微生物可利用的有效电子供体, 部分微生物自身有产氢功能, 其与脱氯过程结合可促进脱氯反应的进行。通常, 小于 1%(体积分数)的 H₂ 不会对 PCBs 脱氯产生显著影响, 中等浓度的 H₂ 促进脱氯, 而高于 10% 的 H₂ 可以抑制某些脱氯反应的进行并改变脱氯路径和历程^[49]。Sokol等^[51]发现在 H₂/CO₂ 情况下, 2,3,4-CB 被脱氯还原成 2,4-CB、2,3-CB 和 2-CB; 在 N₂ 或者 N₂/CO₂ 情况下, 还原产物只有 2,4-CB。

底泥中 NO₃⁻和 SO₄²⁻是良好的电子受体。PCBs 脱氯反应总与产甲烷、SO₄²⁻还原、Fe³⁺还原和反硝化等生物过程相伴生。Zwiernik等^[52]研究表明, 向哈德逊河底泥沉积物中加入 FeSO₄ 能促进 Aroclor 1242 的厌氧还原脱氯。添加 FeSO₄、Na₂SO₄ 和 PbCl₂ 能够促进对位脱氯, 其作用机理可能是添加物为对位脱氯微生物提供了足够的电子受体, 而促进脱氯微生物的生长和活性。

2.2 好氧降解

好氧降解通常有两条途径: 一是以 PCBs 为唯一碳源和能源, 对其进行降解乃至矿化; 另一途径是从其他有机物中获得碳源和能源, 进而对 PCBs 进行降解, 即共代谢^[1]。其中, 共代谢是多氯联苯最常见的降解途径。

PCBs 多被能降解芳香环的微生物降解,降解过程主要受到 4 种联苯降解酶的控制,即联苯双加氧酶(BphA)、二氢二醇脱氧酶(BphB)、2,3-二羟基双加氧酶(BphC)和水解酶(BphD)^[53]。好氧过程能将低氯(<5)PCBs 氧化为氯代苯甲酸,但很难降解高氯含量的 PCBs。低氯 PCBs 的降解过程主要是通过一个四步邻位开环,生成五碳化合物及氯代苯甲酸(图 2),好氧微生物利用 BphA 对 PCBs 加氧,加氧位置一般在 2,3 位,有时也在 3,4 位,催化形成二氢二醇 PCBs; BphB 将其催化为 2,3-二羟基 PCBs; BphC 又将其催化为 2-羟基-6-氧-6-氯苯基-2,4-己二烯酸; BphD 则通过开环方式催化形成氯代苯甲酸和 2-羟基-2,4 双烯戊酸。通常,氯代苯甲酸会作为最终代谢产物进行累积^[54],可被其他细菌降解,2-羟基-2,4 双烯戊酸可为子细菌的生长与繁殖提供有效碳源,最终被氧化成 CO_2 ^[36]。

近年来随着研究的深入,不断有新的 PCBs 降解菌被分离鉴定。史舜燕等^[55]采用富集培养的方法从 PCBs 污染土壤中筛选到 1 株 PCBs 的高效降解细菌,命名为 PS-11,此菌株属于嗜麦芽寡养单胞菌。任何军等^[56]经富集培养从长期受 PCBs 污染的土壤中筛选分离到 1 株能以联苯为唯一碳源和能源生长的革兰氏阴性细菌 DN2,经形态观察、16S rDNA 序列分析和系统发育分析初步鉴定为 *Pseudomonas* sp.。陈涛等^[57]从长期受 PCBs 污染的土壤中筛选出 2 株多氯联苯降解菌,并对其形态和生物学特性进行了观察研究,发现对这 2 株菌驯化筛选得到的混菌对 PCBs 的降解效果最好。

2.3 好氧-厌氧协同降解

微生物厌氧脱氯是一个能量输出过程,高氯代 PCBs 作为电子受体被还原成低氯代 PCBs 同系物^[36];而好氧生物降解通常被限制在低氯代 PCBs(氯原子数<5),通过氧化反应生成氯-2-羟基-6-氧-6-苯基己-2,4-二烯酸(Cl-HOPDA)和氯苯甲酸,使之开环甚至完全矿化^[37]。近年来,相关研究发现采用厌氧脱氯-好氧降解协同降解 PCBs 可达到高效的 PCBs 处

理效果。Master 等^[58]利用厌氧-好氧连续处理高氯代 PCBs 污染的土壤,初始浓度为 $59 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,经厌氧处理 4 个月后,尽管 PCBs 总量没有明显减少,但大部分高氯代 PCBs 转化为低氯 PCBs,经 *Bukholderia* sp. LB400 菌株进行 28 d 的好氧处理,PCBs 含量降低至 $20 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Long 等^[59]最新研究表明,利用厌氧脱氯-好氧降解协同降解技术,可使土壤/堆肥(2:3)混合物 25% 的 PCBs 被降解,其中 60.8% 的低氯 PCBs 被降解。

3 植物修复

植物修复技术是指利用植物本身联合其根际微生物来吸收、转化或转移污染物的特性,通过在污染地种植植物,实现部分或完全修复土壤、水体和大气污染的一种原位治理技术^[60]。与传统的物理和化学修复技术相比,植物修复技术以其成本低廉、对环境干扰小、操作简便、绿色、原位且易于为公众接受等优点^[61],引起了人们的广泛关注,成为当前环境科学和污染生态学等领域的研究热点^[62]。植物修复类型通常包括植物提取(Phytoextraction)、植物挥发(Phytovolatilization)、植物降解(Phytodegradation)、植物稳定(Phytostabilization)、根际降解(Rhizodegradation)和根际过滤(Rhizofiltration)^[60]。

植物可直接吸收土壤有机污染物进入体内,而后通过新陈代谢将其降解去除。植物能从土壤中提取中等疏水性有机污染物($0.5 < \lg K_{ow} < 4.5$),并将其转化为无毒性的中间代谢体转移储存在植株组织中^[63]。植物提取 PCBs 的效率从 $\lg K_{ow} 4.5$ (一氯联苯)至 $\lg K_{ow} 8.2$ (十氯联苯)迅速下降^[7]。PCBs 含有多种同系物,使得植物代谢 PCBs 的机制更加复杂。植物根对 PCBs 的吸收与其亲脂性有直接关系,PCBs 进入植物体内,会有多种去向:植物既可将其分解,并通过木质化作用使其成为植物体的组成部分,也可通过挥发、代谢或矿化作用使其转化成 CO_2 和 H_2O ,或转化成为无毒性的中间代谢物如木质素,储存在植物细胞中,达到去除环境中有机污染物的目的。

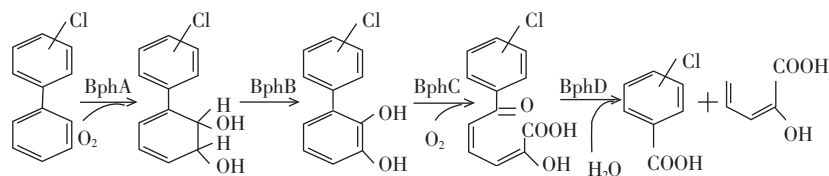


图 2 苯氧化微生物好氧降解 PCBs 途径(修改自 Field 等^[36])

Figure 2 Pathway of aerobic PCBs degradation by biphenyl-oxidizing bacteria(adapted from Field et al^[36])

Zeheb 等^[3]研究发现植物根部 PCBs 的浓度范围为 47~6700 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 尽管地上部浓度较低 ($<1\sim470\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 但如考虑地上部生物量, 则地上部 PCBs 富集量可达 1.7~290 μg 。南瓜 (*Cucurbita pepo*) 与其他植物相比, 能够更为有效地从土壤中提取吸收 PCBs, 其后的研究证实, 南瓜地上部可积累较高浓度的 PCBs, 植物的直接吸收能够显著地降低土壤中 PCBs 的浓度^[64]。Huesemann 等^[65]用鳉草 (*Zostera marina*) 修复沉积物的 PCBs 污染, 结果表明, 与未种植植物相比, PCBs 的降解率提高了 60%, 大部分的 PCBs 被鳉草直接吸收进入根部, 其根部的富集系数达到 4 左右。Wang 等^[66]研究表明玉米 (*Zea mays*) 对 PCBs (PCB-15, PCB-28 和 PCB-47) 有显著的降解作用。Pavliková 等^[67]调查监测 PCBs 污染土壤的原生植物高羊茅 (*Festuca arundinacea* Schreb.)、野青茅 [*Phalaroides arundinacea* (L.) Rauschert] 和佛子茅 [*Calamagrostis sepigeios* (L.) Roth] 中 PCBs 的含量, 高羊茅地上部分 PCBs 的干重含量为 813.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 虽然其对 PCBs 的富集系数小于 0.6, 但其具有高生物量, 因此高羊茅仍能有效修复 PCBs 污染土壤。Liu 等^[68]研究发现杨树 (*Populus deltoides* × *nigra*, DN34) 的根部能够吸附 1~4 氯联苯, 而且只有低氯联苯 (1~3 氯联苯) 能够转移进入茎部, 1~2 氯联苯可以进入树枝。

Sander mann^[69]提出“绿色肝脏”(Green liver)的概念, 认为植物对外源性化合物的解毒机理与动物肝脏类似。PCBs 进入植物体内, 植物利用“绿色肝脏”将其代谢转化, 其过程为: ①羟基化作用, 即 PCBs 被植物体内的氧化酶氧化, 生成具有高溶解度和反应活性的羟基化 PCBs; ②螯合作用, 即羟基化 PCBs 与植物基原 (如谷胱甘肽和氨基酸) 结合, 合成毒性较低、溶解度更强的物质; ③隔离作用, 即经过螯合转化的 PCBs 代谢产物, 或被植物细胞隔离器 (如液泡) 封存, 或被纳入植物组织结构 (图 3)^[7]。

植物对 PCBs 的代谢转化过程与氧化酶 (细胞色素 P-450 单氧酶和过氧化物酶等) 相关。Chroma 等^[70]

研究表明, 细胞色素 P-450 参与植物的解毒和 PCBs 的代谢, 并在培养基中发现了植物木质素过氧化物酶和锰过氧化物酶。Lee 等^[71]利用玫瑰细胞培养液研究 PCBs 的新陈代谢, 结果表明加入细胞色素 P-450 抑制剂能够显著抑制 PCBs 的降解。Kucero va 等^[72]发现植物细胞代谢 PCBs 的能力与细胞过氧化物酶的含量呈显著正相关, PCBs 降解率较高的培养基中过氧化物酶的活性显著增强。

根际是受植物根系影响的根-土界面的一个微区, 也是植物-土壤-微生物相互作用的场所, 根际的影响是区别有根系土壤与无根系土壤的关键因素^[73]。根际区的 CO_2 浓度一般要高于无植被区的土壤, 根际土壤的 pH 值与无植被的土壤相比较要高 1~2 个单位。氧浓度、渗透和氧化还原势以及土壤湿度均与植物种类和根系的性质有关。根际微生物的群落组成依赖于植物根的类型 (直根、丛根)、植物种类、植物年龄、土壤类型以及植物根系接触有毒物质的时间^[74]。种植植物土壤 PCBs 降解率显著高于无植物土壤, 植物在植物-微生物修复体系中起到至关重要的作用^[75]。植物根系分泌物 (酚类化合物、黄酮类、萜类等) 能有效提高土壤根际区微生物活性和促进 PCBs 的降解^[76]。Tu 等^[77]研究发现种植苜蓿 (*Sinorhizobium meliloti*) 明显提高了土壤中微生物的生物多样性, 苜蓿的种植可以明显降低土壤中 PCBs 含量, 第一年和第二年的降解效率分别为 31.4% 和 78.4%。Shen 等^[78]研究发现, 种植植物 120 d 后, 植物根际对 PCBs 的去除率为 25.6%~28.5%, 非根际为 10.5%~16.9%, 而未种植植物的对照土壤仅有 7.3%; 加入 β -环糊精 (RAMEB) 可将植物根际对 PCBs 的去除率提高至 26.9%~37.1%, 其机理可能为 RAMEB 提高了 PCBs 的生物可利用性, 刺激了根际微生物的生长及其降解作用。类似地, Chen 等^[79]研究发现, 种植黑麦草 (*Lolium perenne*) 增加了土壤中微生物数量和土壤酶活性; 当施加 1% 的 RAMEB 时, 黑麦草对 PCBs 的积累量分别为 71.7~110.8 ng 和 708.7~820.1 ng, 对土壤

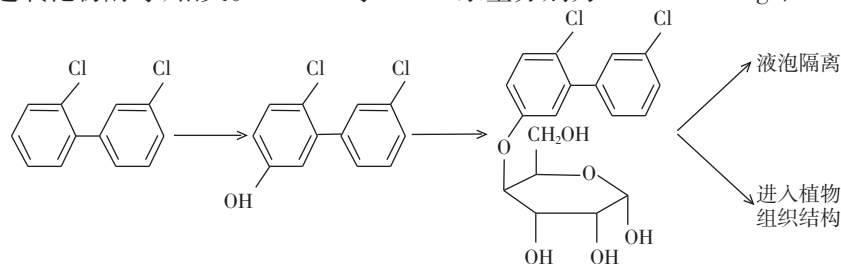


图3 植物“绿色肝脏”代谢转化 PCBs 过程 (修改自 Aken 等^[7])

Figure 3 The metabolism of PCBs in plants "green liver" (adapted from Aken et al^[7])

中 PCBs 的去除率最高可达 38.1%。

4 动物修复

目前,学术界尚无动物修复的统一定义。刘军等^[80]将动物修复定义为:利用土壤动物与肠道微生物相结合,在自然或人工条件下,在污染土壤中生长、繁殖、穿插等活动过程中对污染物进行破碎、分解、消化和富集的作用,从而使污染物降低或消除的一种生物修复技术。尽管土壤动物种类繁多,但现有的动物修复研究主要集中于蚯蚓修复(Vermiremediation),即利用蚯蚓去除土壤中的污染物或者利用蚯蚓帮助降解不可回收化合物^[81]。蚯蚓属环节动物门(Annelida)寡毛纲(Oligochaeta)陆生动物,主要包括三种生态类型:表栖型(Epigeic)、内栖型(Endogeic)和深栖型(Anecic)^[82]。

蚯蚓修复土壤 PCBs 主要机制包括:①蚯蚓的活动改善了土壤的通气性,进而改变微生物的生存环境,加速降解菌的扩散,提高土壤微生物活性,从而加速 PCBs 的降解;②蚯蚓的排泄物可以提高土壤的养分和肥力,增强微生物和植物的活性,从而促进 PCBs 的降解^[83];③蚯蚓通过皮肤外膜进行跨膜运输和通过肠道直接吸收和富集土壤中 PCBs^[84]。Singer 等^[85]研究了蚯蚓对 *Ralstonia eutrophus* H850 和 *Rhodococcus* sp. strain ACS 修复 PCBs 的作用,结果表明加入蚯蚓的实验组 PCBs 降解率达到了 65%,而未加入蚯蚓的对照组 PCBs 降解率只有 44%,证明蚯蚓的加入能够加速土壤中 PCBs 的降解。Luepromchai 等^[86]研究了蚯蚓(*Pheretima hawayana*)对 PCBs 降解菌 *Ralstonia eutrophus* 和 *Rhodococcus* sp. ACS 的影响,结果表明蚯蚓加快了 PCBs 降解菌的分散,促进 PCBs 降解菌的生长和活性,从而提高 PCBs 的修复效率。

5 强化修复

5.1 转基因技术

近年来,利用转基因技术提高生物修复效率的研究相继开展,已成为生物强化修复环境污染的研究热点之一^[87]。相关研究表明,转基因技术可明显增强植物对 PCBs 的抗性,从而提高其修复效率。Novakova 等^[88]将 *Pseudomonas testosteroni* B-356 中的 *bphC* 基因转入烟草(*Nicotiana tabacum*)基因组中,结果表明具有 *bphC* 的烟草植株对 PCBs 的抗性较原先明显提高。Uchida 等^[89]将 *DbfB* 基因转入拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)的基因组中使其表达,结果发现转基因拟南

芥对 PCBs 的抗性明显增强。Mohammadi 等^[90]将 *bph* 基因转至烟草植株使其表达为双加氧酶 BphAE、BphF 和 BphG,提高了其对苯环的氧化作用。

PCBs 降解菌的降解基因转至根际微生物使其表达代谢 PCBs 所需的酶,可促进 PCBs 的根际微生物降解。Brazil 等^[91]通过导入基因工程转座子 TnPCB,将 PCBs 根际降解菌 *Burkholderia xenovorans* LB400 的 *bph* 基因在 *Pseudomonas fluorescens* F113 中表达,结果表明重组细菌 F113pcb 能够利用联苯作为唯一的碳源,增强了根际微生物如 *Pseudomonas* spp. 在土壤中的扩散能力和竞争力,从而有效地提高了降解 PCBs 的潜力。Toure 等^[92]将携带 *Oxygenolytic ortho-dechlorination (ohb)* 基因的质粒导入 *Sinorhizobium meliloti* 中进行表达,结果表明基因重组体能够在 100 mg·L⁻¹ 2',3,4-三氯联苯基质中正常生长,且能够 100% 将 PCB 脱氯,而野生型微生物脱氯效率只有 15%;基因重组体的固氮能力也有显著提高,不仅能为植物提供氮源,还能在土壤中留下多余的氮,为下一季的植物种植提供氮肥。

5.2 联合修复

近年来,利用植物、微生物、动物联合修复 PCBs 污染已成为生物修复技术的一个重要的发展方向。植物-微生物联合修复、植物-动物联合修复和微生物-动物联合修复技术与单一修复技术相比,表现出了更高的修复效率。植物-微生物联合修复技术是利用土壤-植物-微生物组成的复合体系来共同降解污染物、清除环境污染物的环境污染治理技术^[93]。植物对有机污染土壤的修复是与微生物紧密联系的,植物与微生物存在一定的共生关系,植物生长时,通过根系为微生物提供生长繁殖的场所,而微生物的旺盛生长增强了对污染物的降解,使植物有更加优越的生长空间,植物-微生物联合体系促进了污染物的快速降解、矿化^[94]。

Chekol 等^[75]指出,植物的存在能提高土壤中微生物的数量和活性,从而加强根际降解 PCBs 的微生物活性,促进了 PCBs 的降解。植物根释放的分泌物为微生物提供营养,提高了微生物活性,进而有效地提高了 PCBs 的降解率^[95]。Mehmannavaz 等^[96]研究发现微生物的存在能够改变植物的生长状态,从而提高 PCBs 的降解率。此外,植物可以与根际土壤中的假单胞菌 *Pseudomonas fluorescens* F113rifPCB 相互结合,从而加强对 PCBs 的抗性,提高 PCBs 的降解率^[97]。Leigh 等^[98]研究证实澳大利亚松树(*Pinus nigra* L.)根

系周围部分微生物菌属可以利用 PCBs 作为碳源,实现植物-微生物共同修复 PCBs。

Lu 等^[99]研究发现,只种植黑麦草的实验组和种植黑麦草且添加蚯蚓的实验组的 PCBs 降解率分别为 58.4% 和 62.6%, 表明植物-蚯蚓修复较植物单一修复具有更高的修复效率。Luepromchai 等^[86]研究了蚯蚓 (*Pheretima hawayana*) 与 PCBs 降解菌 (*Ralstonia eutrophus*, *Rhodococcus* sp.) 单独作用及联合作用对 Aroclor1242 的降解能力, 结果表明蚯蚓或者外源微生物只能对土壤表层 3 cm 的污染土壤起到修复作用, 而蚯蚓和外源微生物联合作用对表层 9 cm 的土壤中 Aroclor1242 的去除效率可达 50%。

6 讨论及展望

土壤环境中的 PCBs 污染问题已引起国内外研究者的广泛关注。生物修复技术(植物修复、微生物修复和动物修复)在 PCBs 污染的土壤修复中表现出较高的应用潜力^[5],但也存在诸多不足与局限。植物修复的修复周期过长,修复植物生物量过小且修复范围主要为根系所覆盖的土壤,因而难以大面积工程应用;此外,对于收获的富含污染物的植物地上部的处理与处置问题也是植物修复今后亟需解决的重要科学问题^[62]。为促进植物修复 PCBs 的效率及其工程化和商业化应用,筛选具有较高地上部积累和根际降解能力的植物品种,并利用化学强化(如表面活性剂)和生物强化(如转基因技术)将是未来植物修复土壤 PCBs 污染的重点研究方向之一^[79]。尤其是应重点研究植物根际效应,提高植物根际 PCBs 的植物可利用性,促进植物对 PCBs 的吸收和降解,从而提高 PCBs 污染土壤的植物修复效率。由于不同植物的根际效应不尽相同,今后还应考虑将植物进行间作或互作,探讨其对植物修复 PCBs 效率的影响。

微生物修复适用于易于生物降解的有机污染物,而对难以生物降解的高氯代 PCBs 修复效果不佳,尤其是微生物通常对污染物具有专一性,其降解作用有可能生成毒性更强的产物,且与植物修复技术一样需要较长的修复周期^[5]。因此,为提高微生物修复 PCBs 效率,今后应重点开展高效降解菌的筛选和培育,利用基因工程技术(基因重组、定向诱导技术和易错聚合酶链反应等)提高微生物对有机污染物的修复效率,尤其是通过特定的微生物种群设计,利用好氧-厌氧微生物协同修复土壤 PCBs^[58-59]。微生物的结构和功能以及 PCBs 的降解途径、解毒机制和分子机理等领

域仍将是今后的重要研究方向之一。此外,还应着重开展外源添加改良剂(碳源和能源)对微生物修复效率影响作用的研究^[79]。

尽管动物修复的研究与植物修复和微生物修复相比还较少,但已有研究表明,土壤动物尤其是蚯蚓在修复土壤有机污染物领域表现出了一定的应用潜力^[83]。土壤动物的活动可使微生物和底物充分混合,在一定程度上改善微生物和植物根系环境,促进微生物和植物对有机污染物的降解效率。蚯蚓的排泄物(尿液和黏液)能够增加土壤的生物可利用碳和氮的含量,且含复杂的有机质,为植物体和土壤微生物提供了营养物质,从而加速 PCBs 的微生物和植物降解^[85-86]。值得注意的是,利用土壤动物修复污染土壤,可能使得土壤中的污染物沿着食物链传递,通过生物放大作用危害食物链上端动物和人体的健康^[100]。因此,如何安全处理应用于污染修复的动物体将是今后动物修复技术需要解决的科学问题之一。此外,还需开展具有良好修复效果的土壤动物的筛选工作及其与植物修复或微生物修复技术的联合修复应用研究。

植物-微生物、植物-动物以及动物-微生物之间存在的交互作用在一定程度上促进了土壤中污染物的生物修复效率,但其具体机理仍不甚清楚,因此,今后亟需重点开展以下研究:①PCBs 在土壤-植物、土壤-动物和土壤-微生物系统中的迁移转化过程;②植物、动物和微生物对 PCBs 的解毒机制及其对 PCBs 富集或降解机理;③植物、动物和微生物联合修复土壤 PCBs 污染的潜力及其最佳组合修复方案。

参考文献:

- [1] Borja J, Taleon D M, Aurensia J, et al. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(6): 1999-2013.
- [2] Correa P A, Lin L, Just C L, et al. The effects of individual PCB congeners on the soil bacterial community structure and the abundance of biphenyl dioxygenase genes[J]. *Environment International*, 2010, 36(8): 901-906.
- [3] Zeeb B A, Amphlett J S, Rutter A, et al. Potential for phytoremediation of polychlorinated biphenyl-(PCB)-contaminated soil[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2006, 8(3): 199-221.
- [4] Zhou W, Anitescu G, Rice P A, et al. Supercritical fluid extraction-oxidation technology to remediate PCB-contaminated soils/sediments: An economic analysis[J]. *Environmental Progress*, 2004, 23(3): 222-231.
- [5] Passatore L, Rossetti S, Juwarkar A A, et al. Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): State of knowledge and research perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 189-202.

- [6] Vidali M. Bioremediation; An overview[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2001, 73(7):1163–1172.
- [7] Aken B V, Correa P A, Schnoor J L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyls; New trends and promises[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 44(8):2767–2776.
- [8] Anyasi R O, Atagana H I. Biological remediation of polychlorinated biphenyls (PCB) in the environment by microorganisms and plants[J]. *African Journal of Biotechnology*, 2011, 10(82):18916–18938.
- [9] Jartun M, Ottesen R T, Steinnes E, et al. Painted surfaces: Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1):295–302.
- [10] Liu M, Huang B, Bi X, et al. Heavy metals and organic compounds contamination in soil from an e-waste region in South China[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(5):919–929.
- [11] Tehrani R, Van Aken B. Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: Sources, fate, and toxicities[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(10):6334–6345.
- [12] Harrad S J, Sewart A P, Alcock R, et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends [J]. *Environmental Pollution*, 1994, 85(2):131–146.
- [13] Jensen S. Report of a new chemical hazard[J]. *New Science*, 1966, 32:612.
- [14] Risebrough R W, Walker W, Schmidt T T, et al. Transfer of chlorinated biphenyls to Antarctica[J]. *Nature*, 1976, 264(5588):738–739.
- [15] Meijer S N, Ockenden W A, Sweetman A, et al. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(4):667–672.
- [16] Li Y F, Harner T, Liu L, et al. Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: Distributions, air soil exchange, and fractionation effect[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8):2784–2790.
- [17] Ren N, Que M, Li Y F, et al. Polychlorinated biphenyls in Chinese surface soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(11):3871–3876.
- [18] Klánová J, Matykiewiczová N, Múčka Z, et al. Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(2):416–423.
- [19] Desaulles A, Ammann S, Blum F, et al. PAH and PCB in soils of Switzerland: Status and critical review[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, 10(11):1265–1277.
- [20] Motelay-Massei A, Ollivon D, Garban B, et al. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(4):555–565.
- [21] Salihoglu G, Salihoglu N K, Aksoy E, et al. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3):724–732.
- [22] Cachada A, Lopes L V, Hursthouse A S, et al. The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soils from five European cities[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(2):511–518.
- [23] Harner T, Mackay D, Jones K C. Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the Southern U K[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(5):1200–1209.
- [24] Covaci A, Hura C, Schepens P. Selected persistent organochlorine pollutants in Romania[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 280(1/3):143–152.
- [25] García-Alonso S, Pérez-Pastor R M. Occurrence of PCBs in ambient air and surface soil in an urban site of Madrid[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 146(1/2/3/4):283–295.
- [26] Aichner B, Glaser B, Zech W. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in urban soils from Kathmandu, Nepal[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(4):700–715.
- [27] Wilcke W, Muller S, Kanchanakool N, et al. Urban soil contamination in Bangkok: Concentrations and patterns of polychlorinated biphenyls (PCBs) in topsoils[J]. *Soil Research*, 1999, 37(2):245–254.
- [28] Zhang H B, Luo Y M, Wong M H, et al. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the soils of HongKong[J]. *Geoderma*, 2007, 138(3/4):244–251.
- [29] Wu S, Xia X, Yang L, et al. Distribution, source and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(5):732–738.
- [30] Zheng X, Liu X, Jiang G, et al. Distribution of PCBs and PBDEs in soils along the altitudinal gradients of Balang Mountain, the east edge of the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 161:101–106.
- [31] Tang X, Shen C, Chen L, et al. Inorganic and organic pollution in agricultural soil from an emerging e-waste recycling town in Taizhou area, China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(5):895–906.
- [32] Li Z, Kong S, Chen L, et al. Concentrations, spatial distributions and congener profiles of polychlorinated biphenyls in soils from a coastal city—Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3):494–501.
- [33] Zhang H, Luo Y, Teng Y, et al. PCB contamination in soils of the Pearl River Delta, South China: Levels, sources, and potential risks[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(8):5150–5159.
- [34] Chen S J, Tian M, Zheng J, et al. Elevated levels of polychlorinated biphenyls in plants, air, and soils at an e-waste site in southern China and enantioselective biotransformation of chiral PCBs in plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(7):3847–3855.
- [35] 滕应, 骆永明, 李振高. 污染土壤的微生物修复原理与技术进展[J]. *土壤*, 2007, 39(4):497–502.
- TENG Ying, LUO Yong-ming, LI Zhen-gao. Principles and techniques of microbial remediation of polluted soils[J]. *Soils*, 2007, 39(4):497–502.
- [36] Field J A, Sierra-Alvarez R. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 155(1):1–12.
- [37] Pieper D. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, 67(2):170–191.
- [38] Demirtepe H, Kjellerup B, Sowers K R, et al. Evaluation of PCB dechlorination pathways in anaerobic sediment microcosms using an anaerobic dechlorination model[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2015, 296:120–127.

- [39] Brown J F, Feng H, Bedard D L, et al. Environmental dechlorination of PCBs[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1987, 6(8):579–593.
- [40] Quensen J F, Tiedje J M, Boyd S A. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by anaerobic microorganisms from sediments[J]. *Science*, 1988, 242(4879):752–754.
- [41] Quensen J F, Boyd S A, Tiedje J M. Dechlorination of four commercial polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors) by anaerobic microorganisms from sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, 56(8):2360–2369.
- [42] Bedard D L, Van Slyke Jerzak G, Bailey J. Strategies for the selective enrichment of microorganisms carrying out reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in freshwater sediments[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2003, 12(3):276–285.
- [43] Gomes H I, Dias-Ferreira C, Ribeiro A B. Overview of *in situ* and *ex situ* remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 445:237–260.
- [44] Brown J F, Wagner R E. PCB movement, dechlorination, and detoxication in the acushnet estuary[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(10):1215–1233.
- [45] Bedard D L, Pohl E A, Bailey J J, et al. Characterization of the PCB substrate range of microbial dechlorination process LP[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17):6831–6838.
- [46] Wu Q, 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]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63(12):4818–4825.
- [47] Tiedje J M, Quensen III J F, Chee-Sanford J, et al. Microbial reductive dechlorination of PCBs[J]. *Biodegradation*, 1993, 4(4):231–240.
- [48] Jota M A T, Hassett J P. Effects of environmental variables on binding of a PCB congener by dissolved humic substances[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1991, 10(4):483–491.
- [49] Wiegel J, Wu Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2000, 32(1):1–15.
- [50] Alder A C, Hagghblom M M, Oppenheimer S R, et al. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(3):530–538.
- [51] Sokol R C, Bethoney C M, Rhee G Y. Effect of hydrogen on the pathway and products of PCB dechlorination[J]. *Chemosphere*, 1994, 29(8):1735–1742.
- [52] Zwiernik M J, Quensen J F, Boyd S A. FeSO₄ amendments stimulate extensive anaerobic PCB dechlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(21):3360–3365.
- [53] Sylvestre M. Genetically modified organisms to remediate polychlorinated biphenyls: Where do we stand?[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2004, 54(2):153–162.
- [54] Ahmed M, Focht D. Degradation of polychlorinated biphenyls by two species of *Achromobacter*[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1973, 19(1):47–52.
- [55] 史舜燕, 冯 流, 龚 吉. PCBs 降解菌的筛选及其降解特性研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(10):3627–3633.
- SHI Shun-Yan, FENG Liu, GONG Ji. Isolation and degradation characteristics of PCB-degrading strain[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(10):3627–3633.
- [56] 任何军, 高 松, 张玉玲, 等. 多氯联苯降解菌 *Pseudomonas* sp. DN2 的分离鉴定及其降解特性研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(3):857–863.
- REN He-Jun, GAO Song, ZHANG Yu-ling, et al. Isolation, identification and degradation characterization of a polychlorinated biphenyls-degrading bacterium *Pseudomonas* sp. DN2[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(3):857–863.
- [57] 陈 涛, 王斯佳, 马 慧, 等. 多氯联苯降解菌的选育及降解性能研究[J]. *生态科学*, 2013, 32(6):718–724.
- CHEN Tao, WANG Si-jia, MA Hui, et al. Isolation and characterization of polychlorinated biphenyl-degrading bacterium[J]. *Ecological Science*, 2013, 32(6):718–724.
- [58] Master E R, Lai V W M, Kuipers B, et al. Sequential anaerobic aerobic treatment of soil contaminated with weathered Aroclor 1260[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(1):100–103.
- [59] Long Y Y, Fang Y, Zhang C, et al. Degradation of polychlorinated biphenyls by sequential anaerobic-aerobic composting[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226(3):1–12.
- [60] Salt D E, Blaylock M, Kumar N P B A, et al. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. *Nature Biotechnology*, 1995, 13(5):468–474.
- [61] Liu W T, Zhou Q X, Zhang Z N, et al. Evaluation of cadmium phytoremediation potential in Chinese cabbage cultivars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(15):8324–8330.
- [62] 刘维涛, 倪均成, 周启星, 等. 重金属富集植物生物质的处置技术研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(1):15–27.
- LIU Wei-tao, NI Jun-cheng, ZHOU Qi-xing, et al. Research progress of disposal technology for heavy metal-enriched plant biomass[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(1):15–27.
- [63] Newman L A, Reynolds C M. Phytodegradation of organic compounds[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2004, 15(3):225–230.
- [64] Whitfield Åslund M L, Zeeb B A, Rutter A, et al. *In situ* phytoextraction of polychlorinated biphenyl (PCB) contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 374(1):1–12.
- [65] Huesemann M H, Hausmann T S, Fortman T J, et al. *In situ* phytoremediation of PAH- and PCB-contaminated marine sediments with eelgrass (*Zostera marina*)[J]. *Ecological Engineering*, 2009, 35(10):1395–1404.
- [66] Wang S, Zhang S, Huang H, et al. Uptake, translocation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in maize (*Zea mays* L.)[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3):379–385.
- [67] Pavlíková D, Macek T, Macková M, et al. Monitoring native vegetation on a dumpsite of PCB-contaminated soil[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2007, 9(1):71–78.
- [68] Liu J, Schnoor J L. Uptake and translocation of lesser-chlorinated polychlorinated biphenyls (PCBs) in whole hybrid poplar plants after hydroponic exposure[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(10):1608–1616.

- [69] Sandermann H J. Higher plant metabolism of xenobiotics; The “green liver” concept[J]. *Pharmacogenetics and Genomics*, 1994, 4(5):225–241.
- [70] Chroma L, Mackova M, Kucerova P, et al. Enzymes in plant metabolism of PCBs and PAHs[J]. *Acta Biotechnologica*, 2002, 22(1/2):35–41.
- [71] Lee I, Fletcher J S. Involvement of mixed function oxidase systems in polychlorinated biphenyl metabolism by plant cells[J]. *Plant Cell Reports*, 1992, 11(2):97–100.
- [72] Kucerova P, Mackova M, Chroma L, et al. Metabolism of polychlorinated biphenyls by *Solanum nigrum* hairy root clone SNC-90 and analysis of transformation products[J]. *Plant and Soil*, 2000, 225(1/2):109–115.
- [73] Hinsinger P, Bengough A, Vetterlein D, et al. Rhizosphere: Biophysics, biogeochemistry and ecological relevance[J]. *Plant and Soil*, 2009, 321(1):117–152.
- [74] Badri D V, Weir T L, van der Lelie D, et al. Rhizosphere chemical dialogues: Plant–microbe interactions[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2009, 20(6):642–650.
- [75] Chekol T, Vough L R, Chaney R L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soils: The rhizosphere effect[J]. *Environment International*, 2004, 30(6):799–804.
- [76] Focht D D. Strategies for the improvement of aerobic metabolism of polychlorinated biphenyls[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1995, 6(3):341–346.
- [77] Tu C, Teng Y, Luo Y, et al. PCB removal, soil enzyme activities, and microbial community structures during the phytoremediation by alfalfa in field soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(4):649–656.
- [78] Shen C, Tang X, Cheema S A, et al. Enhanced phytoremediation potential of polychlorinated biphenyl contaminated soil from e-waste recycling area in the presence of randomly methylated- β -cyclodextrins[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3):1671–1676.
- [79] Chen Y, Tang X, Cheema S A, et al. β -cyclodextrin enhanced phytoremediation of aged PCBs-contaminated soil from e-waste recycling area [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(7):1482–1489.
- [80] 刘 军, 刘春生, 纪 洋, 等. 土壤动物修复技术作用的机理及展望 [J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2009, 40(2):313–316.
- LIU Jun, LIU Chun-sheng, JI Yang, et al. Mechanism and perspective of soil fauna remediation technology[J]. *Journal of Shandong Agricultural University(Natural Science)*, 2009, 40(2):313–316.
- [81] Rodriguez-Campos J, Dendooven L, Alvarez-Bernal D, et al. Potential of earthworms to accelerate removal of organic contaminants from soil: A review[J]. *Applied Soil Ecology*, 2014, 79:10–25.
- [82] Bouché M. Strategies lombriciennes[J]. *Ecological Bulletins*, 1977, 25:122–132.
- [83] Hickman Z A, Reid B J. Earthworm assisted bioremediation of organic contaminants[J]. *Environment International*, 2008, 34(7):1072–1081.
- [84] Belfroid A, Scinen W, van Gestel K A M, et al. Modelling the accumulation of hydrophobic organic chemicals in earthworms[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 1995, 2(1):5–15.
- [85] Singer A C, Jury W, Luepromchai E, et al. Contribution of earthworms to PCB bioremediation[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33(6):765–776.
- [86] Luepromchai E, Singer A C, Yang C H, et al. Interactions of earthworms with indigenous and bioaugmented PCB-degrading bacteria[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2002, 41(3):191–197.
- [87] Sylvestre M, Macek T, Mackova M. Transgenic plants to improve rhizoremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs)[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2009, 20(2):242–247.
- [88] Novakova M, Mackova M, Antosova Z, et al. Cloning the bacterial *bphC* gene into *Nicotiana tabacum* to improve the efficiency of phytoremediation of polychlorinated biphenyls[J]. *Bioengineered Bugs*, 2010, 1(6):419–423.
- [89] Uchida E, Ouchi T, Suzuki Y, et al. Secretion of bacterial xenobiotic-degrading enzymes from transgenic plants by an apoplastic expressional system: An applicability for phytoremediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19):7671–7677.
- [90] Mohammadi M, Chalavi V, Novakova-Sura M, et al. Expression of bacterial biphenyl-chlorobiphenyl dioxygenase genes in tobacco plants[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 97(3):496–505.
- [91] Brazil G, Kenefick L, Callanan M, et al. Construction of a rhizosphere pseudomonad with potential to degrade polychlorinated biphenyls and detection of *bph* gene expression in the rhizosphere[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(5):1946–1952.
- [92] Toure O, Chen Y, Dutta S. *Sinorhizobium meliloti* electrotransportant containing ortho-dechlorination gene shows enhanced PCB dechlorination[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2003, 12(3):320–322.
- [93] Kurzawova V, Stursa P, Uhlik O, et al. Plant–microorganism interactions in bioremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil [J]. *New Biotechnology*, 2012, 30(1):15–22.
- [94] Xu L, Teng Y, Li Z G, et al. Enhanced removal of polychlorinated biphenyls from alfalfa rhizosphere soil in a field study: The impact of a rhizobial inoculum[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(5):1007–1013.
- [95] Leigh M B, Fletcher J S, Fu X O, et al. Root turnover: An important source of microbial substrates in rhizosphere remediation of recalcitrant contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(7):1579–1583.
- [96] Mehmannavaz R, Prasher S O, Ahmad D. Rhizospheric effects of alfalfa on biotransformation of polychlorinated biphenyls in a contaminated soil augmented with *Sinorhizobium meliloti*[J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37(9):955–963.
- [97] Ryan R P, Ryan D, Dowling D N. Plant protection by the recombinant, root-colonizing *Pseudomonas fluorescens* F113rifPCB strain expressing arsenic resistance: Improving rhizoremediation[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2007, 45(6):668–674.
- [98] Leigh M B, Pellizari V H, Uhlik O, et al. Biphenyl-utilizing bacteria and their functional genes in a pine root zone contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs)[J]. *Isme Journal*, 2007, 1(2):134–148.
- [99] Lu Y F, Lu M, Peng F, et al. Remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil by using a combination of ryegrass, arbuscular mycorrhizal fungi and earthworms[J]. *Chemosphere*, 2014, 106:44–50.
- [100] Haimi J. Decomposer animals and bioremediation of soils[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(2):233–238.