

鼠李糖脂-纳米零价铁-丙酮酸钠强化微生物厌氧-好氧降解土壤DDTs效果研究

韩悦, 孙丽娜, 吕良禾, 王辉, 苑春莉, 王晓旭, 吴昊

引用本文:

韩悦, 孙丽娜, 吕良禾, 王辉, 苑春莉, 王晓旭, 吴昊. 鼠李糖脂-纳米零价铁-丙酮酸钠强化微生物厌氧-好氧降解土壤DDTs效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(4): 799-810.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0786>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

DDTs污染农田土壤的强化微生物修复研究

王晓旭, 孙丽娜, 郑学昊, 吴昊, 王辉, 刘春跃

农业环境科学学报. 2018, 37(1): 72-78 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0882>

鼠李糖脂-混合降解菌强化三角梅去除土壤中对硫磷

辛鑫, 刘家女

农业环境科学学报. 2017, 36(5): 943-949 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1459>

渭北旱塬不同覆膜农田土壤微生物群落和酶活性的差异

于亚军, 张浩, 张子豪, 王聪, 王凯, 蒋锐

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2578-2586 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0670>

单壁碳纳米管对紫花苜蓿根际土壤中PAHs降解及微生物群落的影响

王慧敏, 陈莉荣, 任文杰, 郑春丽, 黄怡雯, 滕应, 张铁军

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2647-2659 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0332>

长期施肥对黄土旱塬农田土壤微生物量碳、氮、磷的影响

李春越, 郝亚辉, 薛英龙, 王益, 党廷辉

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1783-1791 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0240>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

韩悦, 孙丽娜, 吕良禾, 等. 鼠李糖脂-纳米零价铁-丙酮酸钠强化微生物厌氧-好氧降解土壤 DDTs 效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(4): 799-810.

HAN Y, SUN L N, LÜ L H, et al. Anaerobic-aerobic bioremediation of DDT-contaminated soil and the compound strengthening of rhamnolipid-nano zero-valent iron-sodium[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(4): 799-810.

鼠李糖脂-纳米零价铁-丙酮酸钠强化微生物厌氧-好氧降解土壤 DDTs 效果研究

韩悦, 孙丽娜*, 吕良禾, 王辉, 苑春莉, 王晓旭, 吴昊

(沈阳大学区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 沈阳 110044)

摘要:为了改善目前土壤 DDTs 污染微生物修复效率相对较低的现状,以沈阳市沈北新区某设施农业大棚土壤为研究对象,通过批实验研究了鼠李糖脂(RL)、纳米零价铁(nZVI)和丙酮酸钠(C)强化微生物顺序厌氧-好氧处理对土壤 DDTs 及其组分降解率的影响。结果表明:RL、nZVI 和 C 强化微生物顺序厌氧-好氧处理可显著提高土壤 DDTs 和 p,p'-DDT 的降解率($P<0.05$),不同强化处理土壤 DDTs 和 p,p'-DDT 降解率依次为 RL+nZVI+C 联合处理 > nZVI 处理 > RL 处理 > C 处理 > CK 处理;RL、nZVI 和 C 联合强化微生物厌氧-好氧顺序处理 90 d 时,土壤 DDTs、p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 降解率分别为 43.05%~68.81%、12.06%~96.90% 和 3.33%~60.87%。其中,0.05 mg·kg⁻¹RL、0.50 %nZVI 以及 0.30 mmol·kg⁻¹C 联合强化厌氧-好氧处理土壤 DDTs、p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 降解率分别为 68.81%、96.90% 和 60.87%,厌氧与好氧降解比分别为 3.97、6.70 和 5.00。研究表明,RL、nZVI 与 C 联合强化微生物顺序厌氧脱氯与好氧放大处理,促进了土壤 DDTs 高效降解,同时避免了难降解、毒性更大的 p,p'-DDE 的产生与积累,展示了 RL、nZVI 与 C 联合强化微生物顺序厌氧-好氧降解在修复 DDTs 污染土壤方面的应用潜力。

关键词:DDTs;鼠李糖脂;纳米零价铁;丙酮酸钠;微生物修复

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)04-0799-12 doi:10.11654/jaes.2022-0786

Anaerobic-aerobic bioremediation of DDT-contaminated soil and the compound strengthening of rhamnolipid-nano zero-valent iron-sodium pyruvate

HAN Yue, SUN Lina*, LÜ Lianghe, WANG Hui, YUAN Chunli, WANG Xiaoxu, WU Hao

(Key Laboratory of Regional Environment and Eco-Remediation of Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: Current dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)-contaminated soil microbial remediation efficiency is relatively low. This study used an agricultural greenhouse soil facility in Shenbei New District of Shenyang as the research object of a batch experiment to study the enhancement of rhamnolipid (RL), nano zero-valent iron (nZVI), and sodium pyruvate (C) on microbial sequential anaerobic-aerobic treatment for the degradation of DDT and its components. The results showed that the improved sequential anaerobic-aerobic treatments with RL, nZVI, and C significantly increased the degradation rates of DDT and p,p'-DDT in soil ($P<0.05$). The results also revealed that the degradation rates of DDT and p,p'-DDT in different enhanced treatments were in the order of RL+nZVI+C combined treatment > nZVI treatment > RL treatment > C treatment > CK treatment. After 90 days of RL, nZVI, and C combined with enhanced microbial anaerobic-aerobic sequential treatment, the degradation rates of DDT, p,p'-DDT, and p,p'-DDE were 43.05%~68.81%, 12.06%~96.90%, and 3.33%~60.87%, respectively. Among these, the degradation rates of DDT, p,p'-DDT, and p,p'-DDE under the combined enhanced anaerobic-aerobic treatment with 0.05 mg·kg⁻¹RL, 0.50% nZVI, and 0.30 mmol·kg⁻¹C were 68.81%, 96.90%, and 60.87%

收稿日期:2022-08-03 录用日期:2022-12-16

作者简介:韩悦(1997—),女,辽宁阜新人,硕士研究生,主要从事污染土壤生态修复研究。E-mail:1634477573@qq.com

*通信作者:孙丽娜 E-mail:sln629@163.com

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(973计划)(2014CB441106)

Project supported: The National Basic Research Program of China(973 Program)(2014CB441106)

respectively; the ratios of anaerobic to aerobic degradation were 3.97, 6.70, and 5.00, respectively. This study shows that a combination of RL, nZVI, and C enhances microbial sequential treatment of anaerobic dechlorination and aerobic amplification, which promotes the efficient degradation of DDT in soil, and avoided the production and accumulation of p, p'-DDE, which is difficult to degrade and more toxic. This study also demonstrates the potential of combined RL, nZVI, and C to enhance microbial sequential anaerobic-aerobic degradation in the remediation of DDT-contaminated soil.

Keywords: DDT; rhamnolipid; nano zero-valent iron; sodium pyruvate; microbial remediation

滴滴涕 (DDTs) 作为典型的有机氯农药, 因其应用范围广、能更有效地消灭害虫, 从而得到了广泛应用^[1]。然而, DDTs 具有高毒性、持久性和高度生物蓄积性, 对环境和人类健康具有严重危害性, 大部分国家已经停止 DDTs 的农业使用^[2]。尽管我国在 1983 年就已经禁止了 DDTs 的生产和使用, 但 DDTs 的残留物及其代谢产物却一直不同程度地存在于我国土壤中^[3]。相关调查显示, 我国东北大部分地区农业土壤 DDTs 检出率大于 80%, 南方主要城市土壤 DDTs 检出率为 100%, 其中土壤 DDTs 残留量最高达到 $1\ 824\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[4-5]。有效地去除土壤 DDTs 及其代谢产物污染显得尤为重要。

DDTs 污染土壤修复方法主要包括化学修复、物理修复、生物修复等^[6]。其中, 微生物修复因其成本低、操作简单、环境友好, 已作为目前最具有前景的绿色修复技术之一^[7], 被广泛用于去除各种土壤污染物的研究^[8]。虽然 DDTs 在好氧和厌氧条件下均可被降解, 但是, DDTs 毒性大、结构复杂, 土壤 DDTs 污染的单一好氧微生物修复或厌氧微生物修复的效率均相对较低^[9-10], 如王晓旭等^[11]用混合菌修复 DDTs 污染土壤, DDTs 好氧降解率最高为 50.50%; Bao 等^[12]利用硫酸盐还原菌进行 p, p'-DDT 污染土壤修复, 其 p, p'-DDT 厌氧降解率为 45.80%。一些研究已经证明厌氧-好氧联合处理能进一步提高微生物对卤代烃类污染物的降解效率, 但其对 DDTs 的污染修复还鲜见报道^[13-14]。

DDTs 是典型的疏水性有机化合物 (HOCs), 其疏水性高、水溶性低, 容易被土壤基质吸附, 对土壤微生物的生物有效性相对较低^[15], 是土壤微生物修复效率低下的主要原因之一。鼠李糖脂 (RL) 可以提高 HOCs 在水中的表观溶解度, 进而提高土壤 DDTs 的微生物有效性和微生物修复效率^[16], 是提高土壤 DDTs 生物有效性的可行途径^[16]。陈苏等^[17]的研究表明, RL 强化能有效促进污染土壤中 DDTs 的微生物降解, 土壤 DDTs 微生物降解率提升了 25.89%。

土壤中的碳源和电子供体的缺乏也是限制土壤微生物生长和活性的主要因素。向污染土壤中投加

电子供体或电子受体是目前研究最为广泛的生物刺激方法, 能够有效提高污染土壤的微生物修复效率。在厌氧环境下, 微生物可利用外源电子使土壤 DDTs 还原脱氯^[18]。纳米零价铁 (nZVI) 是一种强非特异性还原剂, 目前已广泛用于持久性有机污染物的厌氧降解研究。nZVI 一方面通过降低氧化还原电位加速土壤 DDTs 还原脱氯过程^[19], 提高土壤 DDTs 的厌氧降解效果^[20], 促进土壤有机污染的厌氧修复^[21]; 另一方面, nZVI 还可与土壤 DDTs 直接作用, 有效降低土壤中 DDTs 的吸附浓度^[22], 提高土壤 DDTs 的微生物有效性, 促进土壤 DDTs 厌氧降解。Singh 等^[22]针对土壤吸附的 DDT 及其残留物, 通过添加 nZVI 使土壤 DDTr (滴滴涕及其残留物) 残留浓度下降了 40.00%。nZVI 与有机质类电子供体丙酮酸钠 (C) 联合使用时, C 可连续去除 nZVI 的钝化层, 进一步提高 nZVI 对 DDTs 等污染物的氧化还原能力, 提高污染物的脱氯效果^[23]。万金泉等^[23]研究了还原脱氯的过程中 C 为外加电子供体对三氯苯酚脱氯效果的影响, 结果表明 C 的添加有效提高了微生物脱氢酶活性, 促进了三氯苯酚的降解。

综上所述, 厌氧还原降解和好氧生物降解结合可能是提高土壤 DDTs 降解率的有效途径^[24-26]。目前, 微生物降解土壤 DDTs 的研究多为厌氧降解或好氧降解, 微生物厌氧、好氧联合降解的研究较少; RL、nZVI 与 C 强化微生物降解土壤 DDTs 研究多为单一强化研究, RL、nZVI 与 C 联合强化微生物降解土壤 DDTs 鲜有研究。因此, 本研究旨在通过研究 RL、nZVI 与 C 强化微生物顺序厌氧-好氧处理对土壤 DDTs 降解效果的影响, 筛选 DDTs 污染土壤的高效修复技术, 并探究其修复机制, 为土壤 DDTs 污染高效修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 污染土壤制备

实验用土采自沈阳市沈北新区某设施农业大棚土壤, 地理坐标为 $42^{\circ}05'02.62''\text{N}$, $123^{\circ}31'42.79''\text{E}$ 。收集表层 0~20 cm 土壤, 弃去杂物后混合、风干、过 2

mm筛后混匀。称取一定量的DDTs于丙酮溶液中并使其充分溶解,之后将其喷洒到风干的土壤中,边喷洒边搅拌至丙酮完全挥发后,于室温下放置9个月,使污染物充分老化。将老化的DDTs污染土壤反复按照四分法充分混合后,再次按四分法取样。分析土壤理化性质如下:土壤砂粒、粉粒和黏粒占比分别为1.07%、72.82%和26.11%;土壤有机质为 $54.37\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$;土壤pH为7.27;土壤CEC为 $13.09\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$;土壤DDTs、p,p'-DDT、p,p'-DDD及p,p'-DDE分别为 1.02 、 0.92 、 $0.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 及 $0.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 实验材料与实验设计

RL购自湖州紫金生物科技有限公司;nZVI和C购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;p,p'-DDT、o,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD等DDTs标准样品购自百灵威化学技术有限公司。实验用微生物为本研究团队筛选的DDTs和PAHs高效降解菌(*Rhodococcus rhodochrous*,红球菌属,放线菌门,菌种保藏号为CGMCC No.25155)。基于充分的文献调研^[11,27-29]和前期实验研究,设置了RL、nZVI与C联合强化微生物顺序厌氧-好氧处理实验,RL、nZVI与C分别设计3个浓度,共设置37组处理,每组处理设置3个平行(见表1)。

1.3 厌氧实验与好氧实验

厌氧降解装置为50 mL培养瓶(血清瓶)。首先将培养瓶进行高温灭菌和编号,并按实验设计分别称取10 g制备的DDTs污染土壤于对应编号的培养瓶中,再分别称取0.05、0.10、0.20 mg RL,0.05、0.10、0.20 g nZVI和0.10、0.20、0.30 mmol C于对应编号的培养瓶中。向培养瓶中填充超纯去离子水至瓶顶部以确保浸水条件,之后于密闭的厌氧手套箱(购自英国Don Whitley Scientific公司,DG250)内抽真空至 10^5 kPa 时,向培养箱内充氮气至真空表读数略超过大气压数值为止。上述抽真空和充氮操作循环3次后,再持续通入氮气12 h,使土壤和溶液中的氧气完全被氮气置换(氧气含量低于0.01% V/V),最后用特氟龙涂层丁基橡胶瓶塞将瓶子密封。将培养瓶密封并移出厌氧手套箱至 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温培养箱避光培养60 d。此时,对所有处理样品进行破坏性取样并进行冻干,一半样品用于厌氧降解效果分析,另外一半样品移至10 mL小烧杯中用于好氧降解实验:向小烧杯中添加 $1\text{ mL }1.0\times 10^9\text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ *Rhodococcus rhodochrous*降解菌并混匀,之后添加超纯去离子水使土壤含水率维持在田间持水量的60%时转入恒温恒湿培养箱中进行

表1 实验设计

Table 1 Experimental design

名称 Name	厌氧阶段 Anaerobic stage			好氧阶段 Aerobic stage
	鼠李糖脂 Rhamnolipid/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	纳米零 价铁 nZVI/%	丙酮酸钠 Sodium pyruvate/ ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	<i>Rhodococcus rhodochrous</i> / ($\text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$)
CK	-	-	-	-
RL 5	5	-	-	1.0×10^9
RL 10	10	-	-	1.0×10^9
RL 20	20	-	-	1.0×10^9
Fe 0.5	-	0.5	-	1.0×10^9
Fe 1	-	1	-	1.0×10^9
Fe 2	-	2	-	1.0×10^9
C10	-	-	10	1.0×10^9
C20	-	-	20	1.0×10^9
C30	-	-	30	1.0×10^9
RL5+Fe0.5+C10	5	0.5	10	1.0×10^9
RL5+Fe0.5+C20	5	0.5	20	1.0×10^9
RL5+Fe0.5+C30	5	0.5	30	1.0×10^9
RL5+Fe1+C10	5	1	10	1.0×10^9
RL5+Fe1+C20	5	1	20	1.0×10^9
RL5+Fe1+C30	5	1	30	1.0×10^9
RL5+Fe2+C10	5	2	10	1.0×10^9
RL5+Fe2+C20	5	2	20	1.0×10^9
RL5+Fe2+C30	5	2	30	1.0×10^9
RL10+Fe0.5+C10	10	0.5	10	1.0×10^9
RL10+Fe0.5+C20	10	0.5	20	1.0×10^9
RL10+Fe0.5+C30	10	0.5	30	1.0×10^9
RL10+Fe1+C10	10	1	10	1.0×10^9
RL10+Fe1+C20	10	1	20	1.0×10^9
RL10+Fe1+C30	10	1	30	1.0×10^9
RL10+Fe2+C10	10	2	10	1.0×10^9
RL10+Fe2+C20	10	2	20	1.0×10^9
RL10+Fe2+C30	10	2	30	1.0×10^9
RL20+Fe0.5+C10	20	0.5	10	1.0×10^9
RL20+Fe0.5+C20	20	0.5	20	1.0×10^9
RL20+Fe0.5+C30	20	0.5	30	1.0×10^9
RL20+Fe1+C10	20	1	10	1.0×10^9
RL20+Fe1+C20	20	1	20	1.0×10^9
RL20+Fe1+C30	20	1	30	1.0×10^9
RL20+Fe2+C10	20	2	10	1.0×10^9
RL20+Fe2+C20	20	2	20	1.0×10^9
RL20+Fe2+C30	20	2	30	1.0×10^9

注 Note: CK=Blank control(空白对照);RL=Rhamnolipid(鼠李糖脂);Fe=nZVI(纳米零价铁);C=Sodium pyruvate(丙酮酸钠);n=3。

好氧降解,30 d后将样品进行冻干处理待测。

1.4 DDTs的提取与净化

使用加速溶剂萃取仪(购自美国戴安公司,

ASE30)对待测土壤中的DDTs进行提取。准确称取2.5 g样品于加入滤膜的萃取池中,继续用硅藻土装满萃取池并将上盖拧紧后置于加速溶剂萃取仪上进行萃取。萃取剂为1:1丙酮和正己烷混合液,萃取温度100℃、压力 10.3×10^6 Pa、萃取时间5 min,淋洗体积为60%萃取池体积,氮气吹脱100 s,萃取重复2次。将萃取液移至50 mL鸡心瓶中,在37℃旋转蒸发仪(购自上海亚荣生化仪器有限公司,RE-52AA)上旋转蒸发,正己烷定容,采用浓硫酸净化法,NaCl溶液洗脱后过滤、定容待测。

1.5 土壤DDTs测定

DDTs用气相色谱仪(购自美国瓦里安公司,VARIANCP-3800)进行测定。气相色谱分析条件:色谱柱类型,CP-sil8CB型石英毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m);柱温,初始温度120℃并保持1 min,以25℃ \cdot min $^{-1}$ 升至230℃,再以3℃ \cdot min $^{-1}$ 升至255℃,最后以20℃ \cdot min $^{-1}$ 升至280℃保持5 min;载气,高纯氮气;流速,0.6 mL \cdot min $^{-1}$;进样量为1 μ L。以色谱峰保留时间定性,外标法定量,方法回收率89.2%~107.1%。

1.6 数据处理

实验所获得的数据采用Origin.2018和SPSS统计分析软件进行数据处理和作图。

土壤某污染物降解率为处理前土壤该污染物浓度与处理后土壤该污染物浓度之差除以处理前土壤该污染物浓度。

2 结果与分析

2.1 RL、nZVI和C强化处理对土壤DDTs降解效果的影响

图1为RL、nZVI和C强化微生物厌氧-好氧处理90 d时土壤DDTs的降解率。从图1可以看出,在强化厌氧-好氧生物处理90 d时,RL、nZVI和C联合强化处理土壤的DDTs降解率为43.05%~68.81%,分别比nZVI、C和RL单一强化处理高出20.09%、33.25%和27.69%;比CK处理高出46.69%。其中RL5+nZVI0.5+C30和RL5+nZVI0.5+C20处理对土壤DDTs降解率最高,分别为68.81%和68.66%。不同强化处理土壤DDTs降解率为nZVI+RL+C强化处理(53.57%)>nZVI强化处理(33.48%)>RL强化处理(25.88%)>C强化处理(20.32%),CK处理时土壤DDTs降解率最低,为6.88%。

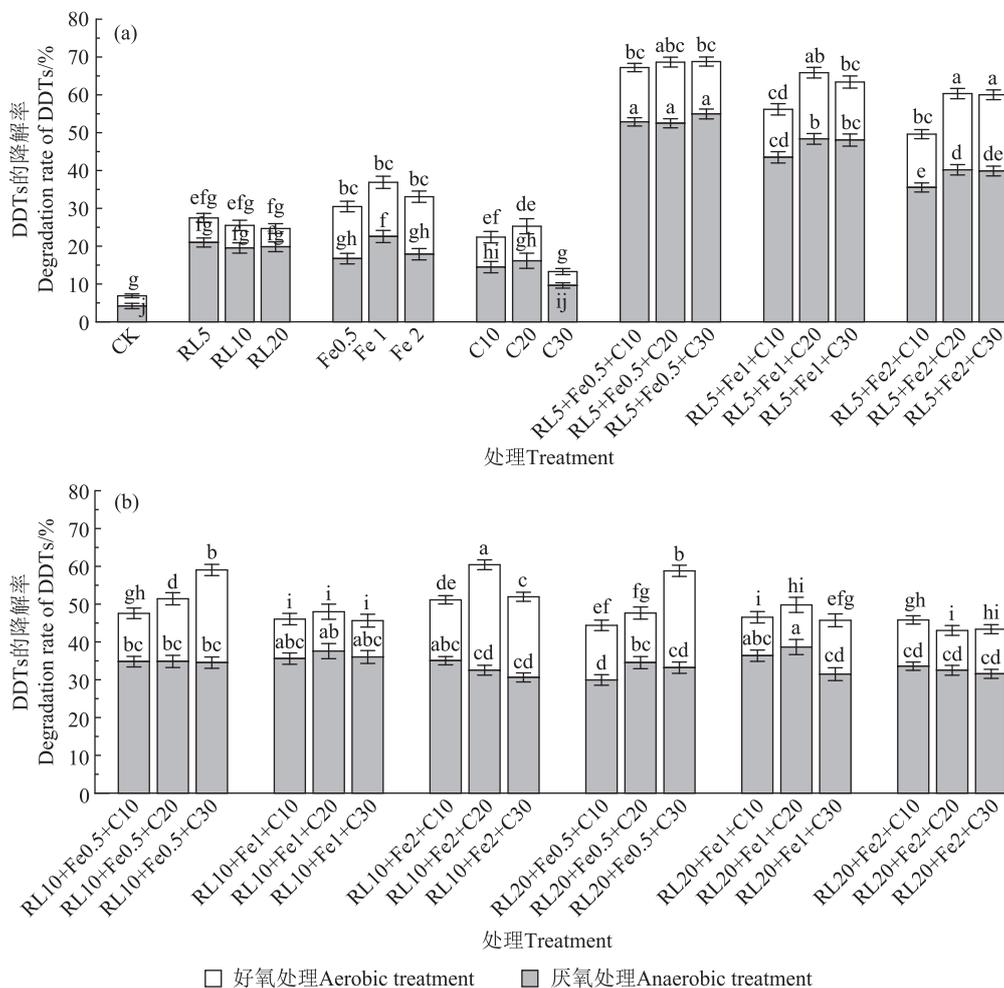
不同浓度RL、nZVI和C联合强化厌氧处理60 d

时,土壤DDTs的降解率为29.94%~54.95%;不同厌氧处理土壤的DDTs厌氧降解率为nZVI+RL+C处理(38.11%)>nZVI处理(20.11%)>RL处理(19.05%)>C处理(13.40%)>CK(4.19%);后续好氧生物放大处理30 d的土壤DDTs降解率为9.61%~27.90%,厌氧降解率与好氧降解率比值为3.07,不同强化处理土壤的厌氧/好氧降解比为nZVI+RL+C处理(3.07)>RL处理(2.93)>C处理(2.07)>CK(1.56)>nZVI处理(1.32)。其中,RL5+nZVI0.5+C30联合处理土壤的DDTs厌氧降解率最高,为54.95%,比nZVI、RL和C强化处理分别提高了1.88、1.87倍和3.10倍,其厌氧降解率与好氧降解率比值为3.97。

2.2 RL、nZVI和C强化处理对土壤DDTs组成的影响

RL、nZVI和C强化厌氧、好氧处理90 d时(见图2),土壤中p,p'-DDT、p,p'-DDE的残留浓度明显降低($P<0.05$),不同处理之间土壤p,p'-DDT、p,p'-DDD和p,p'-DDE残留浓度所占比例分别为23.19%、69.44%和7.37%。不同强化处理后土壤p,p'-DDT残留浓度由初始的923.03 μ g \cdot kg $^{-1}$ 降低为28.59~811.68 μ g \cdot kg $^{-1}$,p,p'-DDE的残留浓度由初始的59.53 μ g \cdot kg $^{-1}$ 降低为23.71~50.10 μ g \cdot kg $^{-1}$;不同强化处理后土壤p,p'-DDT降解率为12.06%~96.90%,p,p'-DDE降解率为3.33%~60.87%。但土壤p,p'-DDD的残留量不减反增($P<0.05$),不同强化处理后土壤p,p'-DDD残留浓度由初始的35.84 μ g \cdot kg $^{-1}$ 增高到100.15~491.23 μ g \cdot kg $^{-1}$ 。其中,RL5+nZVI0.5+C30强化处理土壤的p,p'-DDT和p,p'-DDE残留浓度最低,分别为28.59 μ g \cdot kg $^{-1}$ 和23.71 μ g \cdot kg $^{-1}$,比CK处理土壤分别降低了783.09 μ g \cdot kg $^{-1}$ 和32.73 μ g \cdot kg $^{-1}$,比RL处理土壤分别降低了479.60 μ g \cdot kg $^{-1}$ 和18.57 μ g \cdot kg $^{-1}$,比nZVI处理土壤分别降低了109.36 μ g \cdot kg $^{-1}$ 和24.48 μ g \cdot kg $^{-1}$,比C处理土壤分别降低了539.34 μ g \cdot kg $^{-1}$ 和14.65 μ g \cdot kg $^{-1}$;土壤p,p'-DDT和p,p'-DDE降解率最高,分别为96.90%和60.87%,比CK处理土壤分别提高84.84%和40.29%,比RL处理土壤分别提高51.95%和36.51%,比nZVI处理土壤分别提高11.85%和47.42%,比C处理土壤分别提高65.50%和31.89%。而p,p'-DDD残留浓度为491.23 μ g \cdot kg $^{-1}$,分别比CK、RL、C和nZVI处理土壤增加了391.08、286.85、266.83 μ g \cdot kg $^{-1}$ 和256.77 μ g \cdot kg $^{-1}$ 。

在厌氧处理阶段(图3),不同处理土壤p,p'-DDT残留浓度显著降低($P<0.05$),由初始的923.03 μ g \cdot kg $^{-1}$ 降低为60.05~828.02 μ g \cdot kg $^{-1}$,不同处理土壤



不同小写字母表示处理间差异显示 ($P < 0.05$)。下同。
Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below.

图1 RL、nZVI和C联合对DDTs厌氧-好氧降解情况

Figure 1 Anaerobic-aerobic degradation rate of DDTs enhanced by RL, nZVI and C

p, p' -DDT 残留浓度依次为 RL+nZVI+C ($98.74 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < nZVI ($183.98 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < RL ($648.82 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < C ($654.69 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < CK ($828.02 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); 土壤 p, p' -DDE 残留浓度降低的幅度相对较小, 由初始的 $59.53 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低为 $29.68 \sim 54.53 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, p, p' -DDE 残留浓度依次为 RL+nZVI+C ($29.68 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < nZVI ($48.74 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < RL ($48.82 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < C ($48.90 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) < CK ($54.53 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); 其中, RL5+nZVI0.5+C30 强化处理土壤的 p, p' -DDT、 p, p' -DDE 降解率最高, 分别为 93.49%、50.15%, 厌氧-好氧降解比分别为 6.70 和 5.00。而土壤 p, p' -DDD 残留浓度显著增高 ($P < 0.05$), 由初始的 $35.84 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增高到 $98.47 \sim 569.22 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤 p, p' -DDD 残留浓度依次为 RL+nZVI+C ($569.22 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) > nZVI ($562.84 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) > C ($207.74 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) > CK ($111.14 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) > RL ($108.21 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

在后续的好氧处理阶段(图4), 土壤 p, p' -DDD 残留浓度降低得最为显著 ($P < 0.05$), 好氧降解率为 31.00%~48.00%。不同强化处理土壤的 p, p' -DDD 好氧降解率为 RL + nZVI + C (301.03%) > nZVI (234.68%) > RL (219.35%) > C (53.26%) > CK (31.00%); 其次为土壤 p, p' -DDE, 好氧降解率为 0.63%~48.00%, 不同强化处理土壤 p, p' -DDE 好氧降解率为 RL + nZVI + C (27.55%) > C (27.06%) > nZVI (25.79%) > RL (13.54%) > CK (5.85%); 土壤 p, p' -DDT 的残留浓度降低得最少, 其好氧降解率为 0.84%~20.65%, 不同强化处理土壤的 p, p' -DDT 好氧降解率为 RL+nZVI+C (16.93%) > RL (16.62%) > C (15.19%) > nZVI (4.46%) > CK (1.77%)。其中, RL5+nZVI0.5+C30 联合强化处理土壤的 p, p' -DDD、 p, p' -DDE 和 p, p' -DDT 好氧降解率均为最大, 分别为 48.00%、48.00%

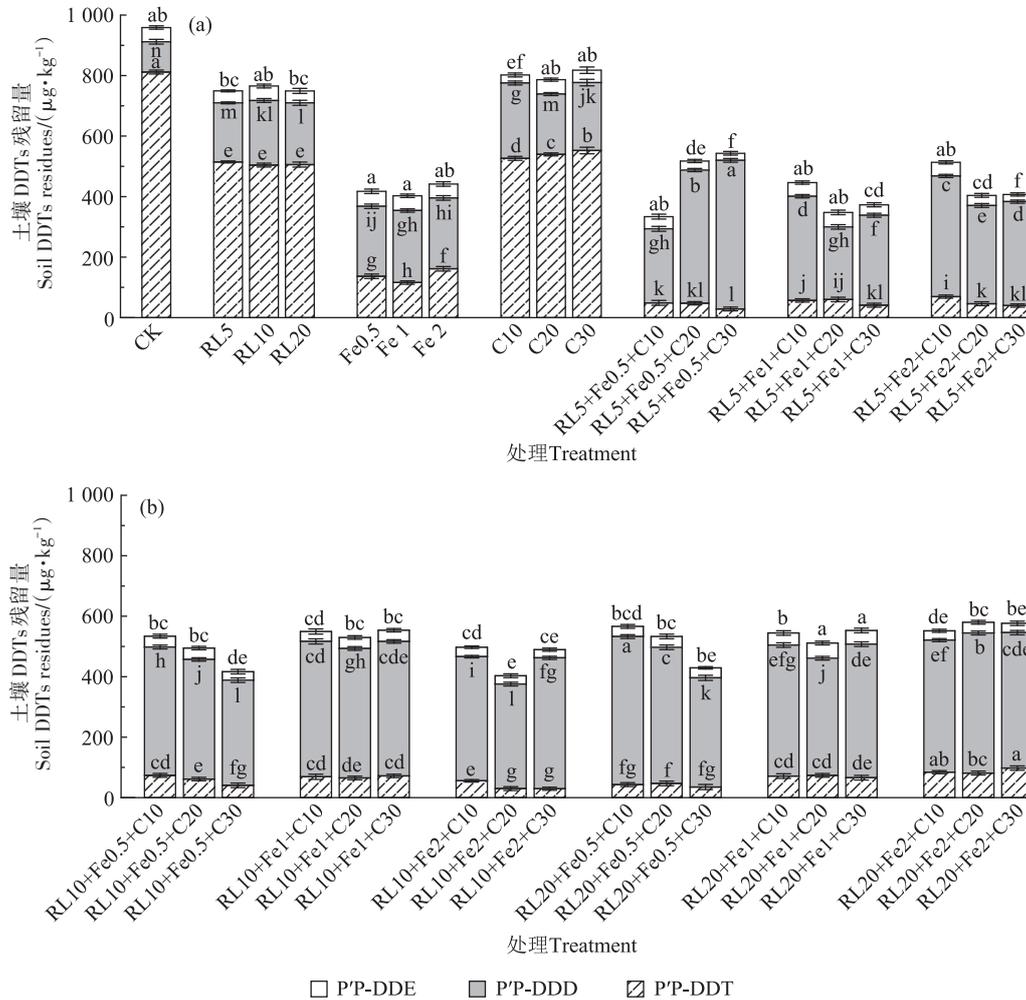


图2 RL、nZVI和C强化厌氧-好氧处理土壤DDTs残留量

Figure 2 Residues of DDTs in the soil after RL, nZVI and C enhanced anaerobic-aerobic treatment

和20.65%。

3 讨论

3.1 土壤DDTs自然衰减修复

土壤中存在DDTs自然衰减现象,能够通过土壤自然发生的稀释、挥发、吸附等物理作用,化学氧化与还原作用,以及生物好氧降解、生物厌氧降解作用等,使土壤中DDTs的数量、移动性降低,从而自然减少土壤中DDTs的毒性或浓度^[19]。在本实验中,空白处理(CK)90、60 d和30 d时土壤DDTs的去除率很低,分别为6.88%、4.19%和2.69%。该结果一方面说明DDTs污染土壤中存在DDTs土著降解菌,具有一定的DDTs自然衰减能力,但土壤中DDTs土著厌氧降解菌和好氧降解菌丰度低、活性差,DDTs自然降解能力弱,DDTs的自然衰减效果很差;另一方面也说明了DDTs的高氯化结构及其生物难降解性、环境持久性。

有研究人员研究了土壤自然衰减对污染土壤DDTs降解率的影响,结果表明,土壤自然的生物降解作用对土壤DDTs的降解率极低,通过自然衰减修复土壤DDTs需要更长的时间,与本实验的研究结论一致^[30-31]。

3.2 土壤DDTs顺序厌氧-好氧微生物降解

DDTs含有苯环和氯元素,具有环境持久性、生物毒性和生物难降解性。虽然土壤DDTs具有微生物可降解性,在有氧和厌氧环境下均可被微生物降解,在厌氧情况下,DDTs通过生物共代谢作用发生还原性脱氯,烷基上的氯以氯化氢的形式被脱去,在有氧条件下,DDTs会被好氧微生物降解,从而使苯环裂解^[32]。但DDTs好氧微生物降解生成的毒性更大、更难降解的中间代谢产物p,p'-DDE会在土壤中产生积累,进而抑制p,p'-DDT的进一步降解,致使土壤DDTs好氧降解率相对较低^[33],在土壤DDTs微生物好

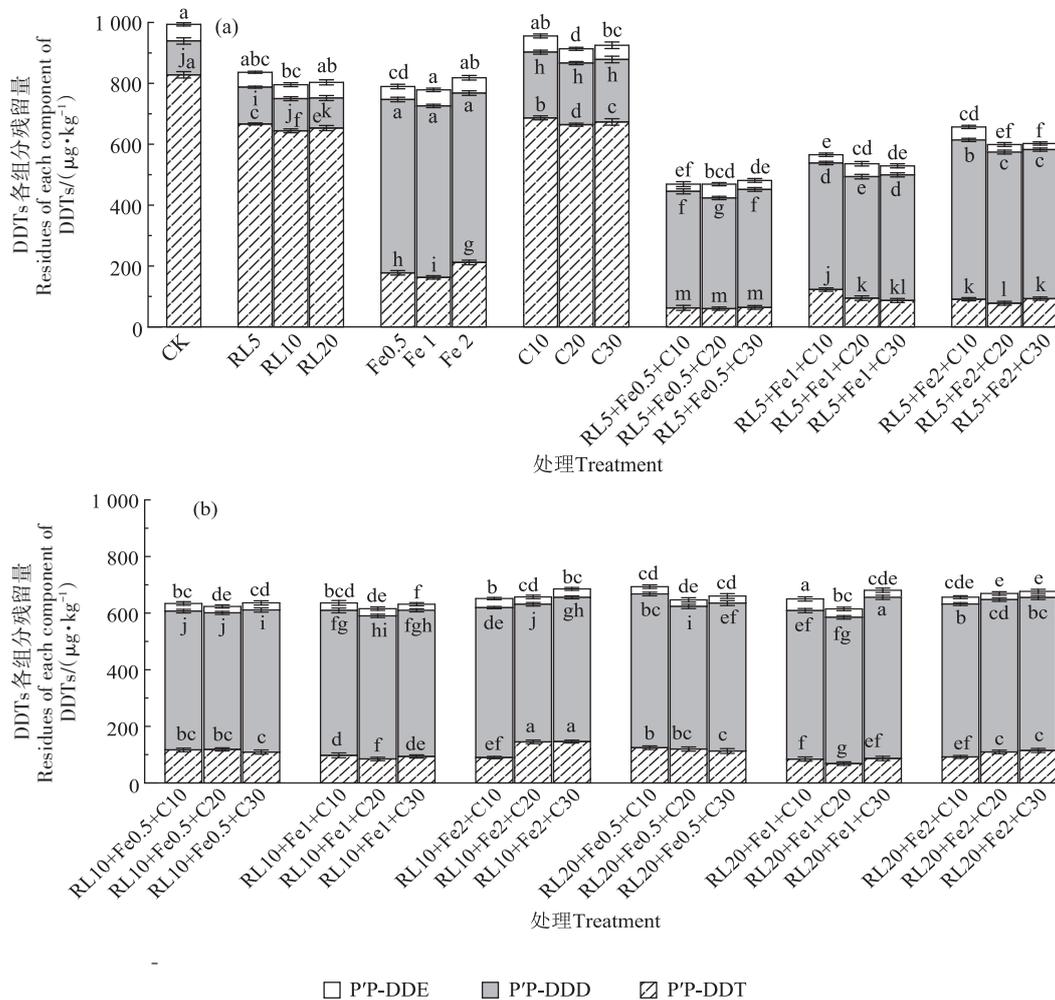


图3 厌氧处理土壤 DDTs 各组分的残留浓度

Figure 3 Residual concentrations of DDTs components in anaerobic soil

氧降解过程中, p, p' -DDE 的产生与积累已被认为是抑制土壤 DDTs 微生物好氧降解速率的关键, 相关研究表明, 好氧和厌氧条件下分别降解 DDTs, 厌氧条件下降解效果较好^[10]。此外, 在有氧环境中, 加氧酶或水解酶的脱氯难度随着氯化程度的增加而增大^[34]; 在厌氧环境下, 通过微生物还原脱氯可有效避免中间代谢产物 p, p' -DDE 产生、积累及其对微生物的毒性, 有利于 DDTs 降解菌的生长, 提高土壤 DDTs 降解率^[35]。通过微生物厌氧与好氧联合处理, DDTs 可能完全被矿化, 从而有效提高土壤 DDTs 污染修复效率^[36]。

本研究结果表明, 顺序厌氧-好氧处理(90 d)时, CK 处理土壤 DDTs 降解率为 6.88%, 分别比单一厌氧(60 d)、单一好氧(30 d)处理高出 2.69%、4.19%; RL、nZVI 和 C 各个单一强化、联合强化土壤 DDTs 降解率分别为 25.88%、33.48%、20.32% 和 53.57%, 分别比单

一厌氧处理(60 d)高出 6.76%、14.43%、6.92% 和 15.46%, 分别比单一好氧(30 d)处理高出 19.11%、19.05%、13.40% 和 38.12%; 表明经过不同处理后, 与单一厌氧、单一好氧处理相比, 顺序厌氧-好氧处理微生物降解 DDTs 效果更好, 本实验与史娜^[24]对 DDT 微生物降解研究相一致, 即厌氧-好氧处理在 DDT 生物降解方面具有优势, 可以很好地降解土壤 DDTs 污染, DDT 在厌氧情况下转化生成二氯二苯基甲烷, 再经过一系列的还原脱氯反应, 而后在好氧情况下被其他微生物分解, 从而实现 DDTs 有效降解。

RL、nZVI 和 C 联合强化微生物顺序厌氧-好氧联合处理显著提高了土壤 DDTs 降解率, 尤其是其中 p, p' -DDT 组分降解率($P < 0.05$)。而且, 土壤 DDTs 和 p, p' -DDT 组分厌氧降解率分别占顺序厌氧-好氧处理土壤 DDTs 降解率的 75.80% 和 95.20%, 厌氧去除率明显高于好氧去除率, 表明厌氧处理对提高土壤

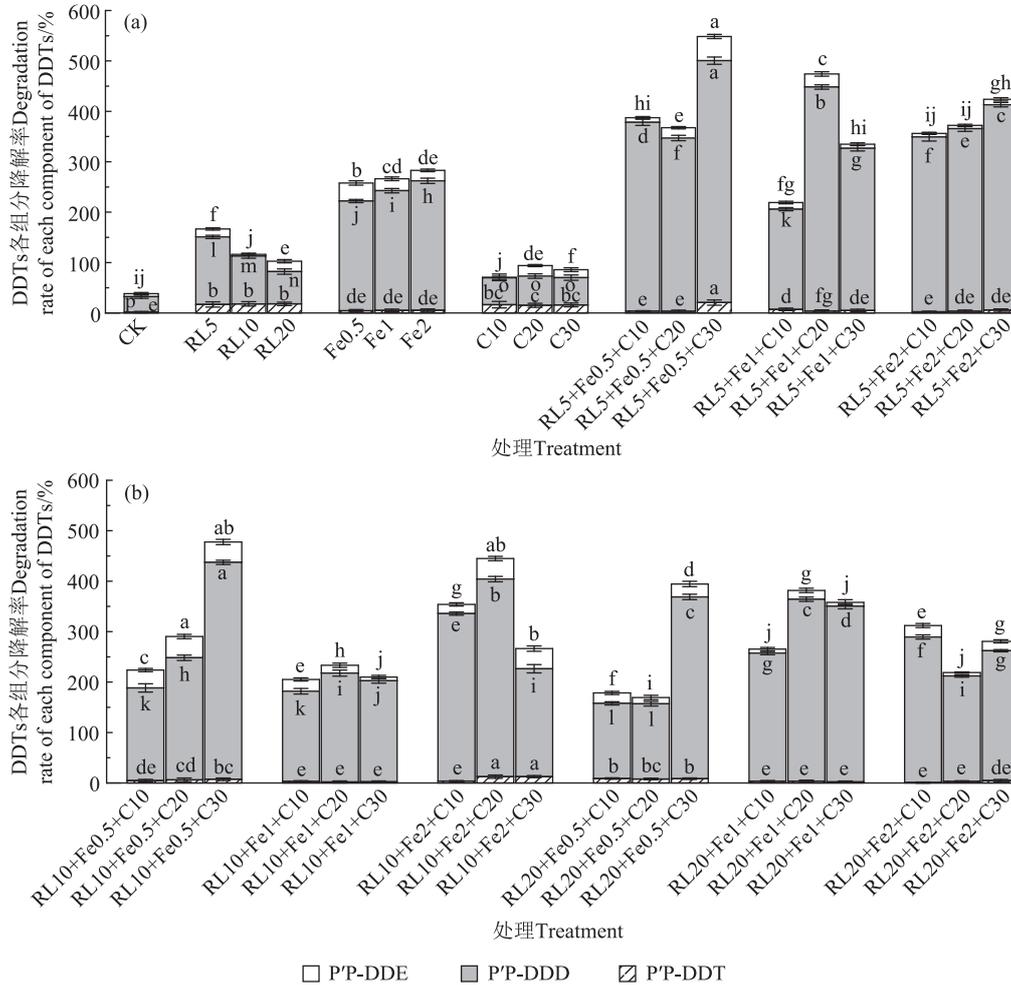


图4 好氧处理土壤DDTs各组分的降解情况

Figure 4 Degradation of various components of DDTs in soil under aerobic treatment

DDTs 去除率具有重要作用,并且厌氧脱氯是土壤 DDTs 降解的关键步骤,与 Jin 等^[35]和 Liang 等^[37]的研究结论一致。伴随 RL、nZVI 和 C 联合强化厌氧处理土壤的 p,p'-DDT 浓度大幅降低和 p,p'-DDD 浓度的大幅增加,土壤 p,p'-DDE 浓度降低幅度很小,显示 RL、nZVI 和 C 的联合处理刺激土壤 p,p'-DDT 还原脱氯时,避免了顽固代谢产物 p,p'-DDE 的产生与积累^[38-39],增强了土壤 DDTs 厌氧-好氧降解率。微生物厌氧、好氧处理 DDTs 降解效果也受土壤中 DDTs 降解菌组成的影响,据 Bajaj 等^[40]对 IITR03 (红球菌)修复 DDTs 污染土壤研究可知, IITR03 对土壤 DDTs 降解率最高可达 50%~60%,属于 DDTs 好氧降解的优势菌种,具有儿茶酚 1,2-双加氧酶活性。梭状芽胞杆菌是 DDTs 厌氧降解环境中的优势菌种,对 DDTs 有很好的降解能力,同时具有 DDTs 降解基因^[41]。

3.3 土壤 DDTs 的 RL、nZVI、C 强化降解

在 RL-DDTs 体系中,不同浓度 RL 强化顺序厌

氧-好氧处理均显著提高了土壤 DDTs 降解率 ($P < 0.05$) (见图 1)。RL 添加量为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,土壤 DDTs 的厌氧-好氧降解率最高,达到 27.47%,随 RL 添加量增加到 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,土壤 DDTs 的厌氧-好氧降解率依次降低至 25.48% 和 24.68%。这主要与 RL 对土壤 DDTs 的显著增溶作用和对土壤 DDTs 生物有效性的影响有关,低浓度 RL 强化对土壤 DDTs 的降解效果更好,一方面是低浓度 RL 对 DDTs 的增溶作用更强,生物可利用度更大,进而土壤 DDTs 的微生物降解率更大^[42]。RL 在低浓度下易形成凝聚体,能更显著地降低水表面张力,使吸附在土壤颗粒上的 DDTs 能够更好地分离,进而提高 DDTs 的水溶性和生物有效性^[43]。而高浓度 RL 胶束对疏水有机物的封存会导致污染物的生物有效性降低^[44];另一方面与高浓度 RL 的微生物毒性对 DDTs 降解的抑制作用有关^[45]。高浓度的 RL 对微生物具有一定的毒性,对土壤微生物及其酶活性具有抑制作用^[46]。RL

浓度大于 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,可对微生物产生毒害^[47]。本实验与Wang等^[7]利用RL强化土壤中DDTs微生物修复效果的研究结果相一致,即低浓度($5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)RL提高了球形节杆菌修复土壤DDTs降解效果,150 d的DDTs降解率提高了60.70%。其原因可能是RL能显著降低水的表面张力,提高土壤DDTs的溶解度和生物有效性,进而提高土壤DDTs微生物降解率^[48]。同时细菌细胞能够及时消耗RL胶束分馏的疏水有机物以保持微生物与液相中的疏水有机物稳定接触,提高土壤有机污染物生物有效性^[48]。

在nZVI-DDTs体系中,不同浓度nZVI强化处理对土壤DDTs降解的促进作用更明显($P<0.05$)。随着nZVI浓度逐渐升高,土壤DDTs的厌氧-好氧降解率呈现先增大后降低,从添加0.50% nZVI时DDTs降解率为30.48%,增加到1.00% nZVI时降解率为36.88%,再降低到2.00%ZVI时降解率为33.07%。这主要是由于nZVI是较强的还原剂,可降低氧化还原电位为生物厌氧降解提供有利的生态电位^[49],同时nZVI还可为DDTs降解菌提供有效的电子供体^[50],促进土壤DDTs的还原脱氯。但高浓度nZVI被氧化会释放多余电子,并将电子转移到目标物质,进而导致nZVI表面钝化,限制进一步的电子转移。此外,高浓度的nZVI还可破坏细胞结构,引起细胞表面应激反应,对微生物产生一定的毒性^[19],进而抑制土壤DDTs的微生物降解。Kishore等^[19]在研究nZVI颗粒修复DDT污染土壤中也出现了与本实验相似的现象,随nZVI处理浓度由低到高,土壤DDTs降解率呈现先升后降,高浓度nZVI对DDTs降解有一定抑制作用,与本实验的研究结果相符。

在C-DDTs体系中,随C处理浓度的增加,土壤DDTs降解率也呈现先增后降形式,表明添加 $0.20\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{C}$ 对DDTs进行强化效果最好,土壤DDTs的厌氧-好氧降解率为25.28%。添加C可为还原脱氯的过程提供所需电子,促进微生物生长及活性,能够有效地促进DDTs还原脱氯,增强DDTs污染土壤中土著微生物降解DDTs的效果,这与万金泉等^[23]报道的C作为电子供体不但能够促进有机氯化物的还原脱氯效果,还可以提高微生物体内基质代谢以及脱氢酶的活性,从而提升微生物修复效率是一致的。此外C还可以通过增加功能微生物群落的相对丰度来改变细菌和古菌群落,这些功能微生物群落可能参与脱氯和土壤氧化还原过程,从而加强它们之间的联系^[51]。

在RL-nZVI-C-DDTs体系,RL+nZVI+C联合强

化更大幅度地提高了土壤DDTs降解率($P<0.05$),特别是RL5+nZVI0.5+C30组合处理(90 d),土壤DDTs的降解率最高,为68.81%,比RL、nZVI和C各个单一强化分别提高42.93%、35.33%和48.49%。与前人相关研究对比,土壤DDTs的微生物去除率也明显提高($P<0.05$)^[1,41]。相关研究表明,添加丙酮酸酯等电子供体与功能微生物相互作用能够有效促进土壤五氯苯酚等有机氯农药的降解,并且调节厌氧降解与土壤自然氧化还原过程的相互作用^[51]。此外,研究人员也发现nZVI和泡沫承载表面活性剂能够很好地修复土壤DDT污染,且随着表面活性剂泡沫浓度的增加,对nZVI的迁移以及DDT的降解有明显促进作用^[52]。

其中,RL5+nZVI0.5+C30组合处理土壤DDTs的降解率(68.81%)分别是 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{RL}$ 单一强化(27.47%)、 $0.50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ nZVI}$ 单一强化(30.48%)和 $0.30\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{C}$ (13.29%)单一强化DDTs降解率的近似之和,这不仅是由于RL、nZVI和C能够发挥其各个强化作用,更重要的是与RL、nZVI和C三者之间的相互协同作用有关。nZVI在为DDTs污染土壤创造良好还原环境的同时,本身作为电子受体或供体,通过与污染物之间转移电子,将污染物降解^[53],促进土壤有机污染修复^[21]。而C作为一种外源电子供体,会刺激土壤微生物生长和脱氯微生物活性,同时影响土壤污染物的还原降解过程,进而增强对DDTs还原脱氯的能力^[51]。Singh等^[22]的研究表明,nZVI与C联合能够发挥其电子受体与电子供体的协同作用,在为DDTs污染土壤创造良好还原环境的同时,加速土壤颗粒吸附的DDTr与电子受体和电子供体之间的电子转移,实现土壤DDTs的还原脱氯。此外,DDTs等污染物与nZVI反应之后会吸附在nZVI颗粒表面占据表面活性位点,所产生的钝化层会阻碍nZVI与DDTs的接触,导致去除率降低。添加C等与其相互作用,可以连续去除钝化层,增强了nZVI的厌氧还原能力,进一步提高DDTs的降解率^[54]。

RL在nZVI上有良好的附着现象,nZVI与RL之间可通过其表面的Fe—O基团氢键与羧酸基团相互作用从而更好地降解DDTs等有机氯化物^[55-56]。将RL涂覆在nZVI表面,再与C结合使用可明显去除nZVI表面的钝化层,大幅度提高nZVI的迁移率,减弱团聚,促进污染物降解^[57]。

4 结论

(1)鼠李糖脂(RL)、纳米零价铁(nZVI)和丙酮酸

钠(C)联合强化微生物顺序厌氧-好氧处理可显著提高土壤 DDTs 降解率 ($P < 0.05$), 其中, RL5+nZVI0.5+C30 联合处理的土壤 DDTs、p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 降解率 (90 d) 最高, 分别为 68.81%、96.90% 和 60.87%, 比 RL 处理分别提高 42.93%、51.95% 和 36.51%, 比 nZVI 处理分别提高 35.33%、11.85% 和 47.42%, 比 C 处理分别提高 48.49%、65.50% 和 31.89%; 土壤 p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 残留量 (90 d) 最低, 分别为 $28.59 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $23.71 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(2) RL、nZVI 和 C 联合强化厌氧处理可有效刺激土壤 DDTs 还原脱氯, 增强土壤微生物的 DDTs 降解能力。RL5+nZVI0.5+C30 联合厌氧处理 60 d 时土壤 DDTs、p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 降解率最高, 分别为 54.95%、93.49% 和 50.15%, 分别占 RL、nZVI 和 C 联合强化厌氧-好氧处理 (90 d) 时土壤 DDTs、p,p'-DDT 和 p,p'-DDE 降解率的 79.86%、96.48% 和 82.39%, 其厌氧-好氧降解比分别为 3.97、6.70 和 5.00。

(3) RL、nZVI 和 C 的相互作用, 在为土壤 DDTs 还原降解提供良好的还原生态位的同时, 加速土壤颗粒吸附的 DDT_r 与电子受体和电子供体之间的电子转移, 加快 nZVI 表面钝化层的去除和 nZVI 的迁移率, 促进土壤 DDTs 的还原脱氯, 同时避免了难降解、毒性更大的 p,p'-DDE 的产生与积累, 并为后续好氧降解奠定基础。

参考文献:

- [1] KOJI I, AHMAD M, RYOTA K, et al. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) degradation by *Streptomyces* sp. isolated from DDT contaminated soil[J]. *Bioremediation Journal*, 2021, 25(2): 148-158.
- [2] PURNOMO A S, TOSHIO M, ICHIRO K, et al. Basic studies and applications on bioremediation of DDT: A review[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(7): 921-930.
- [3] ZENG F M, YANG D, XING X L, et al. Evaluation of bayesian approaches to identify DDT source contributions to soils in Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2017, 176: 32-38.
- [4] 裴绍峰, 刘海月, 叶思源. 我国南方主要城市土壤有机氯农药残留及分布特征[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2014, 45(5): 768-774. PEI S F, LIU H Y, YE S Y. Residues and distribution character of organochlorine pesticides in soil of main southern cities of China[J]. *Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2014, 45(5): 768-774.
- [5] 肖鹏飞. 东北地区土壤有机氯农药的污染现状[J]. 科技创新导报, 2018, 15(11): 105-106. XIAO P F. Pollution status of organochlorine pesticides in soils in northeast China[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2018, 15(11): 105-106.
- [6] 孙丽娜, 吕良禾, 张鸿龄. 滴滴涕污染土壤的生物修复技术[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2016, 28(6): 446-451, 481. SUN L N, LV L H, ZHANG H L. Bioremediation technology of DDT contaminated soil[J]. *Journal of Shenyang University (Natural Science)*, 2016, 28(6): 446-451, 481.
- [7] WANG X X, SUN L N, WANG H, et al. Surfactant-enhanced bioremediation of DDTs and PAHs in contaminated farmland soil[J]. *Environmental Technology*, 2018, 39(13): 1733-1744.
- [8] LI D, YOU X Y. On optimal condition of plant-microbial remediation of petroleum hydrocarbon polluted soil[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2021, 30(1): 35-57.
- [9] MURTALA Y, NWANGUMA B C, EZEANYIKA L U S. Isolation and characterization of a novel p,p'-DDT-Degrading bacterium: *Aeromonas* sp. strain MY1 from agricultural soil[J]. *Asian Journal of Biotechnology and Bioresource Technology*, 2020, 6(4): 12-22.
- [10] ZHU C Y, WANG D X, ZHU F X, et al. Rapid DDTs degradation by thermally activated persulfate in soil under aerobic and anaerobic conditions: Reductive radicals vs. oxidative radicals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123557.
- [11] 王晓旭, 孙丽娜, 郑学昊, 等. DDTs 污染农田土壤的强化微生物修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(1): 72-78. WANG X X, SUN L N, ZHENG X H, et al. Enhanced microbial remediation of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) -contaminated farmland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1): 72-78.
- [12] BAO P, ZHENG Y H, WANG X J, et al. Dechlorination of p,p'-DDTs coupled with sulfate reduction by novel sulfate-reducing bacterium *Clostridium* sp. BXM[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 162: 303-310.
- [13] CHEN C, YU C N, SHEN C F, et al. Paddy field - A natural sequential anaerobic - aerobic bioreactor for polychlorinated biphenyls transformation[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 190: 43-50.
- [14] HUANG H F, ZHANG Y, CHEN W, et al. Sources and transformation pathways for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and metabolites in soils from Northwest Fujian, China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 560-570.
- [15] SANTANU P. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 138(1): 24-58.
- [16] WEN J, CHARBEL A K, MEGHANA P J, et al. Behavior of surfactants and surfactant blends in soils during remediation: A review[J]. *Environmental Challenges*, 2021, 2: 100007.
- [17] 陈苏, 单岳, 晁雷, 等. 表面活性剂-微生物联合修复滴滴涕污染土壤的研究[J]. 生态环境学报, 2016, 25(9): 1522-1527. CHEN S, SHAN Y, CHAO L, et al. Study on surfactant-microorganism combined bioremediation of DDT contaminated soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(9): 1522-1527.
- [18] AISLABIE J M, RICHARDS N K, BOUL H L, et al. Microbial degradation of DDT and its residues: A review[J]. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 2010, 40(2): 269-282.
- [19] KISHORE K B, FAIYAZ A M, TANVEER A, et al. Synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles, and the study of their effect against the degradation of DDT in soil and assessment of

- their toxicity against collembola and ostracods[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(20):18502-18509.
- [20] 高园园,周启星. 纳米零价铁在污染土壤修复中的应用与展望[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):418-425. GAO Y Y, ZHOU Q X. Application of nanoscale zero-valent iron to contaminated soil remediation: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):418-425.
- [21] CAO F, LI F B, LIU T X, et al. Effect of aeromonas hydrophila on reductive dechlorination of DDTs by zero-valent iron[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(23):12366-12372.
- [22] SINGH S P, BOSE P. Degradation of soil-adsorbed DDT and its residues by nZVI addition[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(114):94418-94425.
- [23] 王金泉,胡梦蝶,马崑文,等. 不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究[J]. 环境科学, 2013, 34(5):1808-1814. WAN J Q, HU M D, MA Y W, et al. Mechanism of reductive dechlorination of trichlorophenol with different electron donors[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(5):1808-1814.
- [24] 史娜. DDT微生物降解研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(7):129-131. SHI N. Research on DDT microbial degradation[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(7):129-131.
- [25] JIN X, KENGARA F O, YUE X H, et al. Shorter interval and multiple flooding-drying cycling enhanced the mineralization of ^{14}C -DDT in a paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 676:420-428.
- [26] YAKAMERCAN E, AYGÜN A. Anaerobic/aerobic cycle effect on di(2-ethylhexyl) phthalate and pentachlorophenol removal from real textile wastewater in sequencing batch biofilm reactor[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273:122975.
- [27] FANG H, DONG B, YAN H, et al. Characterization of a bacterial strain capable of degrading DDT congeners and its use in bioremediation of contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1):281-289.
- [28] ALTUNTAS K U, DEBIK E. Dechlorination of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by Fe/Pd bimetallic nanoparticles: Comparison with nZVI, degradation mechanism, and pathways[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(1):17.
- [29] OROZCO-BORBÓN M, ROSA-VÉLEZ J, RAMÍREZ-ÁLVAREZ N, et al. DDT in sediments from the northwest coast of Baja California (Mexico) and its biotransformation by *Vibrio* sp.[J]. *Ciencias Marinas*, 2008, 34(4):419-432.
- [30] CHATTOPADHYAY S, CHATTOPADHYAY D. Remediation of DDT and its metabolites in contaminated sediment[J]. *Current Pollution Reports*, 2015, 1(4):248-264.
- [31] LIN D, CHO Y M, OEN A, et al. Toolset for assessment of natural recovery from legacy contaminated sediment: Case study of Pallanza Bay, Lake Maggiore, Italy[J]. *Water Research*, 2017, 121:109-119.
- [32] 刘祎丹,王洋洋. 微生物降解有机氯农药研究[J]. 河南农业, 2019(11):34-35. LIU Y D, WANG Y Y. Study on the microbial degradation of organochlorine pesticides[J]. *Agriculture of Henan*, 2019(11):34-35.
- [33] KENGARA F O, DOERFLER U, WELZL G, et al. Enhanced degradation of ^{14}C -HCB in two tropical clay soils using multiple anaerobic-aerobic cycles[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 173:168-175.
- [34] FURUKAWA K. Oxygenases and dehalogenases: Molecular approaches to efficient degradation of chlorinated environmental pollutants[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2006, 70(10):2335-2348.
- [35] JIN X, KENGARA F O, WANG F, et al. Natural attenuation of C-HCB and C-DDT in Kenya paddy soil and sugarcane field soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(1):108-117.
- [36] BEUNINK J, REHM H J. Synchronous anaerobic and aerobic degradation of DDT by an immobilized mixed culture system[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1988, 29(1):72-80.
- [37] LIANG Q, LEI M, CHEN T, et al. Application of sewage sludge and intermittent aeration strategy to the bioremediation of DDT-and HCH-contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(8):1673-1680.
- [38] FOGHT J, APRIL T, BIGGAR K, et al. Bioremediation of DDT-contaminated soils: A review[J]. *Bioremediation Journal*, 2001, 5(3):225-246.
- [39] ABBES C, MANSOURI A, WERFELLI N, et al. Aerobic biodegradation of DDT by *Advenella kashmirensis* and its potential use in soil bioremediation[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2018, 27(6):455-468.
- [40] BAJAJ A, MAYILRAJ S, MUDIA M, et al. Isolation and functional analysis of a glycolipid producing *Rhodococcus* sp. strain IITRO3 with potential for degradation of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis(4-chlorophenyl) ethane (DDT)[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 167:398-406.
- [41] LI Y, ZHAO Z Q, YU Q L, et al. High-efficiency ethanol yield from anaerobic fermentation of organic wastes via stimulating growth of ethanol-producing $\text{Fe}(\text{III})$ -Reducing bacteria with magnetite[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(3):1246-1253.
- [42] WANG B, WANG Q, LIU W, et al. Biosurfactant-producing microorganism *Pseudomonas* sp. SB assists the phytoremediation of DDT-contaminated soil by two grass species[J]. *Chemosphere*, 2017, 182:137-142.
- [43] ZHONG H, YANG L, YANG X, et al. Aggregation of low-concentration dirhamnolipid biosurfactant in electrolyte solution[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(108):88578-88582.
- [44] RANDHIR S M, KARL J R. Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2003, 22(10):2280-2292.
- [45] SONG B R, TANG J C, ZHEN M N, et al. Effect of rhamnolipids on enhanced anaerobic degradation of petroleum hydrocarbons in nitrate and sulfate sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 678:438-447.
- [46] ROMAN M, JOANNA W K, LUKASZ L, et al. Rhamnolipids increase the phytotoxicity of diesel oil towards four common plant species in a terrestrial environment[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2012, 223(7):4275-4282.
- [47] STANGHELLINI M E, MILLER R M. Biosurfactants: Their identity

- and potential efficacy in the biological control of zoospore plant pathogens[J]. *Plant Disease*, 1997, 81(1):4-12.
- [48] LIU G S, ZHONG H, YANG X, et al. Advances in applications of rhamnolipids biosurfactant in environmental remediation: A review[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2018, 115(4):796-814.
- [49] JAEJIN L, JEONGDAE I, UNGTAE K, et al. A data mining approach to predict *In Situ* detoxification potential of chlorinated ethenes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10):5181-5188.
- [50] WANG S Q, CHEN S Y, WANG Y, et al. Integration of organohalide-respiring bacteria and nanoscale zero-valent iron (Bio-nZVI-RD): A perfect marriage for the remediation of organohalide pollutants? [J]. *Biotechnology Advances*, 2016;34(8):1384-1395.
- [51] ZHU M, ZHANG L J, FRANKS A E, et al. Improved synergistic dechlorination of PCP in flooded soil microcosms with supplementary electron donors, as revealed by strengthened connections of functional microbial interactome[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 136: 107515.
- [52] SHI L X, CHEN J J, WANG Q W, et al. Effects of carrier on the transport and DDT removal performance of nano-zerovalent iron in packed sands[J]. *Chemosphere*, 2018, 209:489-495.
- [53] ZHAO Y F, CAO X, SONG X S, et al. Montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron immobilized in sodium alginate (SA/Mt-NZ-VI) enhanced the nitrogen removal in vertical flow constructed wetlands (VFCWs)[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267:608-617.
- [54] ZHOU H Y, YE M Y, ZHAO Y K, et al. Sodium citrate and biochar synergistic improvement of nanoscale zero-valent iron composite for the removal of chromium(VI) in aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 115:227-239.
- [55] SANG L, WANG G H, LIU L, et al. Immobilization of Ni(II) at three levels of contaminated soil by rhamnolipids modified nano zero valent iron (RL@nZVI): Effects and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2021, 276:130139.
- [56] ZHANG H, ZHANG B Y, LIU B, et al. Integrated nanozero valent iron and biosurfactant-aided remediation of PCB-contaminated soil [J]. *Applied and Environmental Soil Science*, 2016, 2016:179-189.
- [57] XUE W J, HUANG D L, ZENG G M, et al. Nanoscale zero-valent iron coated with rhamnolipid as an effective stabilizer for immobilization of Cd and Pb in river sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341:381-389.

(责任编辑:叶飞)