第 49 卷 第 2 期　　土 壤 学 报　　Vol. 49, No. 2
2012 年 3 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　Mar., 2012

电子垃圾影响区多氯联苯污染农田土壤的生物修复机制与技术发展*

涂　晨[1,2,3]　滕　应[1]　骆永明[1,2,3†]　马婷婷[1]　潘　澄[1]　李振高[1]　刘五星[1]

（1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室（南京土壤研究所），南京　210008）
（2 中国科学院海岸带环境过程重点实验室（烟台海岸带研究所），山东烟台　264003）
（3 中国科学院研究生院，北京　100049）

摘　要　电子垃圾中含有大量多氯联苯等有毒有害物质，对电子垃圾的不当拆解可造成土壤、水体和大气的污染，进而对生态环境和人体健康构成潜在的威胁。生物修复是利用生物对环境污染物的吸收、代谢、降解等功能，加速去除环境中污染物质的过程。根据修复所用的主体，生物修复又可分为植物修复、微生物修复、动物修复及其联合修复等。本文结合笔者的研究工作，综述了我国东南沿海某典型电子垃圾拆解区土壤多氯联苯的污染特征，并介绍了当前国内外对多氯联苯污染土壤的微生物修复、植物修复和植物-微生物联合修复技术及其机理研究的现状，并提出未来研究趋势，旨在为促进污染区土壤环境生物修复的深入研究、保障污染区的农产品质量安全和人体健康提供理论参考。

关键词　电子垃圾；土壤污染；多氯联苯；生物修复

中图分类号　X53　　**文献标识码**　A

电子垃圾（Electric and Electronic Wastes, E-Wastes）是指那些已经废弃的或者不能再使用的电子产品。电子垃圾中一方面含有大量可回收的有色金属、黑色金属、塑料、玻璃以及一些仍有使用价值的零部件等，具有广阔的回收利用前景；另一方面，电子垃圾中含有多种有毒有害物质，包括铅、汞、镉、铬、多氯联苯和多溴联苯醚等[1]。其中，多氯联苯（Polychlorinated Biphenyls, PCBs）因具有较强的化学惰性、热稳定性以及致癌、致畸、致突变的“三致”效应而被《斯德哥尔摩国际公约》列为首批需要削减和有限控制的 12 种持久性有机污染物之一[2]。

我国经济快速发展的长江三角洲某典型区有着较长的露天拆卸废旧变压器、电子洋垃圾及焚烧废弃电缆电线的历史，导致大量 PCBs 类有机污染物以及重金属等化学材料直接或间接通过污灌进入农田土壤，使该地区成为我国典型的 PCBs 污染区，对当地的粮食安全和人体健康造成了潜在的威胁[3-5]。近年来，笔者所在课题组一直在该地区开展土壤环境质量变化研究工作。本文在长期、大规模面上调查的基础上，系统总结了该地区的土壤 PCBs 污染特征，同时结合国内外的研究进展，综述了 PCBs 污染土壤的微生物修复、植物修复以及植物-微生物联合修复技术与机理的研究现状，旨在为保障污染区的农产品质量安全和人体健康、促进污染区土壤环境修复调控的深入研究提供理论参考。

1　典型污染区土壤中多氯联苯的污染现状

污染区地处我国东南沿海，经纬度范围（28°30′8″～28°33′13″ N，121°19′46″～121°24′30″E），属典型亚热带季风气候，四季分明，年平均气温 16.9～17.3℃，无霜期 241～270 d，年平均降水量 1 480～1 530 mm。该地区属于丘陵地区，主要土壤类型有红壤、水稻土和潮土。该地区具备较为完整的工业、农业和商业体系，工业以汽摩、再生金属资源、新型建材、机电和塑模等五大行业为支柱产业。农

* 国家自然科学基金项目（40921061，40701080）、国家高技术研究发展计划“863”项目（2009AA063104）、江苏省自然科学基金项目（SBK200910169）、中国科学院知识创新工程项目（KZCX2－YW－404）资助

† 通讯作者，E-mail：ymluo@issas.ac.cn
作者简介：涂　晨（1982—），男，江苏高邮人，博士研究生，主要从事环境污染过程与生态修复研究。E-mail：ctu@yic.ac.cn

收稿日期：2011－06－27；收到修改稿日期：2011－10－11

业以种植水稻为主,也有蔬菜和葡萄等经济作物。再生金属资源方面以废旧电子垃圾的资源回收作为重要的支柱产业。自 20 世纪 80 年代以来,由于不断引进大量的废旧变压器、电子洋垃圾及废弃电缆电线,至 2006 年,该区已累计拆解废旧物资达 1 000万余 t,产生拆解垃圾多达 25 万 t。因当地没有采取有效的环保措施,并且拆解手段和技术落后,许多小作坊式的拆解场大多在露天农田场地采用原始、粗糙的焚烧、酸溶、热熔等方式回收含有 PCBs 的电子垃圾,导致大量 PCBs 类有机污染物以及重金属等化学材料直接或间接通过污灌进入农田土壤,给农田生态和生存环境带来了严重的危害[6]。已有一些研究者对该地区土壤多氯联苯含量进行了部分调研,但大多集中在局部点位,其研究的空间尺度较小,缺乏对该地区农田土壤 PCBs 组分及含量状况的全面、系统了解。

为此,从 2005 年至今,本课题组对该地区多种环境介质进行了多次采样调查,样品主要包括土壤、地下水、地表水、水稻、蔬菜、部分动物组织器官、大气可吸入颗粒物(PM10)、大气气态污染物(PUF)等,为该地区的污染修复和生态风险评价提供了大量基础数据[7-11]。滕应等[11]以该典型污染区某镇农田土壤作为对象,应用地统计学分析和 GIS 空间分析相结合的方法对其表层土壤 16 种 PCBs 组分及含量的空间分布特征进行分析。结果表明,研究区表层农田土壤中 16 种多氯联苯的总量变化范围在 0.01 ~ 484.5 ng g^{-1},平均值为 35.52 ng g^{-1}。瑞典规定的 PCBs 污染土壤指导值为 20 ng g^{-1},大于 3 倍指导值即为严重污染。可见,该地区农田土壤已经受到 PCBs 的污染。此外,对 PCBs 组分的分析表明,该地区土壤 PCBs 污染以三氯和四氯联苯为主,同时也含有一定比例的五氯和六氯联苯,呈现较为严重的 PCBs 复合污染状况。地统计学分析表明,该地区 PCBs 总量及其各同系物在所研究的尺度上不存在较强的空间自相关格局,说明农田土壤中 PCBs 的来源可能主要受到一些较为分散的人为因素影响。研究区表层农田土壤 PCBs 含量的空间分布与土壤有机碳含量关系不明显,农田土壤 PCBs 的来源可能主要与废弃电容器的拆解、电缆电线等垃圾焚烧以及当地污染企业布局有关。

2 典型区 PCBs 污染土壤的生物修复

对电子垃圾影响区内受 PCBs 污染的土壤需要采取修复措施以保障生态安全和人体健康。目前对污染环境的修复技术大致可分为:物理修复、化学修复和生物修复[12]。生物修复(Bioremediation)是利用生物对环境污染物的吸收、代谢、降解等功能,加速去除环境中污染物质的过程[13]。与传统的物理修复、化学修复相比,生物修复具有成本低、环境友好,不易造成二次污染、可原位修复并适用于大面积推广等优点,因而在近二十年多来受到研究人员的广泛青睐。生物修复根据修复所用的主体,又可分为植物修复、微生物修复、动物修复以及联合修复等。根据前期对典型污染区 PCBs 污染特征的调查分析,污染区土壤中 PCBs 的同系物主要为三氯联苯 ~ 六氯联苯,土地利用方式多为农田,而微生物修复和植物修复技术因其独特的优势与局限性,正适用于中低氯联苯污染农田土壤的生物修复。因此,本文将重点综述这两种修复技术在典型区 PCBs 污染土壤生物修复中的修复机制与技术发展,其中所涉及的主要微生物菌种、修复植物或修复工艺如表 1 所示。

2.1 微生物修复

微生物能以有机污染物为唯一碳源和能源,对污染物进行直接的矿化;或在其他有机物的协作下共代谢降解有机污染物。研究表明,自然环境中 PCBs 的微生物降解主要通过两种途径:好氧氧化与厌氧还原。这两者降解途径具有一定的互补性,好氧氧化主要将低氯代 PCBs(≤5Cl)氧化开环形成氯代苯甲酸,而厌氧降解主要将高氯代 PCBs(>5Cl)还原脱氯形成低氯 PCBs。

2.1.1 好氧降解　自从 Ahmed 和 Focht(1973)首次报道了两种无色杆菌(*Achromobacter*)在降解联苯的同时能够转化部分 PCBs 同系物以来,已筛选分离出多种能好氧降解 PCBs 的细菌菌株[14-21]。然而,除了少数菌株如假单胞属细菌(*Pseudomonas* sp.)等可以降解高氯 PCBs 外,其余大部分菌株仅能降解低氯 PCBs。

表 1　典型电子垃圾拆解区 PCBs 污染土壤的生物修复技术

Table 1　Bioremediation technologies of PCBs polluted soils in typical e-wastes dissembling sites

修复技术 Remediation technologies	修复机理 Remediation mechanisms	降解微生物菌种、修复植物物种或修复工艺 Microorganism and plant species or remediation technics	参考文献 References
微生物修复 Microbial remediation	好氧降解	*Burkholderia* sp. 、*Pseudomonas* sp. 、*Sphingomonas* sp. 、*Rhodococcus* sp. 、*Achromobacter* sp. 、*Norcardia* sp. 、*Arthrobacter* sp. 、*Acinetobacter* sp. 、*Bacillus* sp. 、*Corynebacterium* sp. 、*Enterobacter* sp. 等	[14-21]
	厌氧还原脱氯	*Dehalococcoides* sp. 、*Chloroflexi* sp. 等	[22,28,30-37]
	厌氧还原-好氧氧化	连续厌氧-好氧处理	[38-39]
	连续修复	“淹水-自然落干-淹水”连续干湿交替	[40]
植物修复 Phytoremediation	直接吸收与转运	*Cucurbita pepo.* 等	[50]
		Medicago sativa L.	[51]
	酶的代谢与转化	细胞色素 P450	[54]
		过氧化物酶	[55-56]
		硝酸还原酶	[57]
	植物与根际微生物联合修复	非豆科植物与其根际微生物的联合修复	[60-64]
		豆科植物-根瘤菌共生体系联合修复	[51,68,70-72]

微生物对低氯 PCBs 的好氧降解机理主要表现为连续的酶学反应,即联苯双加氧酶(Biphenyl dioxygenase,Bph)途径[22-24]。在该代谢途径中,多氯联苯首先经联苯双加氧酶 BphA 催化,在一侧苯环的 2,3-位加氧,产生联苯二氢二醇,之后被联苯二氢二醇脱氢酶 BphB 催化脱氢形成 2,3-二羟基联苯,后者在联苯 1,2-双加氧酶 BphC 的作用下进一步催化为 2-羟基-6-氧-6-苯基己二烯酸(HOPDA),最后被 2-羟基-6-氧-6-苯基己二烯酸水解酶 BphD 通过间位开环方式催化为氯代苯甲酸和五碳化合物。其中五碳化合物在 BphE、BphF、BphG 等酶的作用下,进一步转化为三碳化合物而进入三羧酸循环;而对于产物氯代苯甲酸,除假单胞菌属外,大多数联苯降解菌不能将其进一步矿化,需要与其他氯代苯甲酸专性降解菌的协同作用才可对其实现完全矿化。

2.1.2　厌氧还原脱氯　　一般而言,低氯联苯的微生物降解主要是通过好氧的联苯双加氧酶途径,而对于高氯联苯,因其稳定性高、疏水性更强,更易于被厌氧微生物以厌氧还原的方式降解。在此过程中,高氯联苯苯环上的 Cl 原子在还原脱氯酶的作用下,逐渐被 H 原子所取代,形成毒性更低、更易被好氧微生物降解的低氯联苯。PCBs 的厌氧还原脱氯最早发现于 Hudson 河和 Silver 湖的沉积物中[25-28]。虽然在很长一段时间内都无法分离得到可催化 PCBs 还原脱氯的微生物纯培养物,但有强烈的证据表明 *Dehalococcoides* 属以及 *Chloroflexi* 属中的某些菌种可以通过脱氯呼吸将自身生长与 H_2 的氧化和 PCBs 的还原脱氯相偶联[22]。*Dehalococcoides ethenogenes* 是首次报道的可以使氯苯完全脱氯的纯培养物,这种细菌能使三氯乙烯完全脱氯[29]。微生物对 PCBs 厌氧脱氯包括两种方式:一种是共代谢,即微生物利用葡萄糖、乙酸等物质作为电子供体,使 PCBs 在厌氧条件下还原脱氯;而另一种则是还原脱氯呼吸,即脱氯微生物利用特异且高亲和力的酶催化还原脱氯反应并将其与自身的生长和能量代谢相偶联。研究表明,尽管不同的微生物对不同 PCBs 同系物的还原脱氯代谢途径存在较大差异,但总体而言 PCBs 的厌氧脱氯速率与其氯化程度成正比[30];还原脱氯的主要位点在间位和对位[31],PCBs 的邻位脱氯虽然并不常见但也同样存在[32]。通过仔细比较不同沉积物中 PCBs 同系物的损失及其脱氯产物的形成,目前至少可鉴定出 M、Q、H、P、N、LP 等 6 种还原脱氯模式,除此以外的其他模式均可看作是以上 6 种模式的组合[27,32-37]。

2.1.3　厌氧还原-好氧氧化连续修复　　PCBs 经过还原脱氯,从高氯联苯转化为低氯联苯,降低了环境风险。但由于厌氧还原脱氯并不破坏联苯的结构,厌氧菌对脱氯后形成的低氯联苯降解难度增加,无法实现对 PCBs 的进一步降解。因此,厌氧-好

氧连续降解被认为是 PCBs 有效降解的理想体系。Rogers[38] 和 Master 等[39] 分别对 PCBs 污染土壤进行连续厌氧-好氧处理,结果表明,厌氧条件下,土壤中部分高氯同系物转化为低氯同系物,但总量没有明显减少,而随后进行的好氧处理可使 PCBs 总量显著下降。滕应等[40] 通过淹水处理和人为扰动分别模拟厌氧和好氧环境,研究不同水分和通气条件对 PCBs 复合污染土壤的修复效果;并基于该研究设计了一种 PCBs 复合污染土壤的干湿交替原位修复方法,对修复区内土壤采用"淹水-自然落干-淹水"这一连续干湿交替的运转方式,连续修复 60 d 后可使土壤中 PCBs 总量、低氯 PCBs 以及高氯 PCBs 的去除率显著降低。

2.2 植物修复

植物修复是指利用植物及其根际微生物去除、转化和固持土壤、底泥、地下水、地表水、以及大气中的有毒化合物的一种新兴技术。对重金属污染土壤的植物修复有许多研究,对其修复机理也有过专门的论述[41]。植物修复在有机污染方面的应用起步较晚,Groeger 和 Fletcher[42] 是较早涉及 PCBs 在植物体代谢的研究者,随后有许多研究从植物细胞和组织的角度来探讨植物对 PCBs 的代谢途径[43-45],以及植物体对 PCBs 的吸收富集能力[46-47]。刘亚云和陈桂珠[48] 总结比较了文献报道的多种植物物种以及细胞组培对 PCBs 代谢率后表明,植物对 PCBs 具有修复作用,但不同的植物对 PCBs 的修复效果不同,目前对 PCBs 修复效果较好的植物有藨草、柳枝稷、大豆、小麦、大麦、龙葵、白三叶草等。植物对 PCBs 的修复机制可以概括为以下三种[49]:(1)直接吸收 PCBs,并将其转化为非植物毒性的代谢物累积于植物组织中;(2)释放促进 PCBs 降解的生物化学反应的酶;(3)植物与根际微生物的联合作用。

2.2.1 植物对 PCBs 的直接吸收与转运 植物对有机污染物的吸收主要有两种途径:一是植物根部吸收并通过植物蒸腾流沿木质部向地上部分迁移转运;二是以气态扩散或者大气颗粒物沉降等方式被植物叶面吸收,并通过叶片角质层或气孔进入到植物体内。Zeeb 等[50] 考察了 9 种不同植物对 PCBs 污染土壤的吸取修复(Phytoextraction)效率,试验在覆盖有封口膜且通风良好的盆钵中进行,以避免 PCBs 因挥发和沉降等途径进入植物体。研究结果表明,所有植物(特别是南瓜属的 *Cucurbita pepo.*)均能够利用根系直接从土壤中吸 PCBs 并将其转运至地上部;从植物所吸收的 PCBs 同系物特征来看,高氯 PCBs(尤其是七氯至八氯)占了植物根部所富集 PCBs 总量的较大比例,而植物地上部中所富集的多为低氯 PCBs(特别是三氯至六氯),但高氯联苯在植物地上部中仍可检出。孙向辉[51] 以紫花苜蓿(*Medicago Sativa* L.)为供试植物,研究了植物不同部位对土壤中 PCBs 的吸收、积累、分布及其化学形态的差异。结果表明,紫花苜蓿各组织部位对土壤中 PCBs 的吸收富集能力不同,植物地下部根和根瘤显著高于地上部茎叶,这可能与植物组织中脂类物质的不均一分布有关,脂质含量高的根瘤对土壤中 PCBs 的积累浓度显著高于根系,但由于根瘤生物量低,根部仍是土壤中 PCBs 在植物体内富集的主要部位。

2.2.2 植物酶对 PCBs 的代谢与转化 植物中的酶对有毒物质代谢起着重要作用。根据"绿色肝脏"理论,植物体对 PCBs 的代谢过程可分为三个阶段[52-53]:第一阶段是 PCBs 被植物体内的氧化酶氧化形成羟基化 PCBs;第二阶段是植物体内的谷胱甘肽或氨基酸等与羟基化 PCBs 结合,形成较母体 PCBs 分子毒性更低、亲水性更强的共轭物;第三阶段是共轭物被转运到植物液泡中储存或参与植物组分的合成。

在植物代谢 PCBs 的过程中,研究较多的为细胞色素 P450 和过氧化物酶。细胞色素 P450 是广泛引起关注的参与 PCBs 代谢第一阶段的酶,它可使 PCBs 转化为羟基衍生物,并能催化防御性次生物质的合成[54]。除此之外,过氧化物酶对 PCBs 的代谢被许多研究所证实,如 Kucerova 等[55] 研究报道 PCBs 的消失与过氧化物酶的含量呈显著正相关。Chroma 等[56] 的研究表明,植物对 PCBs 的代谢能力与其体内过氧化物酶的活性有关,对 PCBs 代谢能力高的植物其过氧化物酶活性也较高。尽管关于植物对 PCBs 代谢第二阶段酶的研究罕见报道,但从植物对其他外源污染物的降解机理来看,各类转移酶在此过程中发挥着重要作用,如谷胱甘肽转移酶和葡萄糖转移酶。最近有研究表明,紫花苜蓿硝酸还原酶的粗提物以及玉米硝酸还原酶纯制剂可催化六氯联苯的还原脱氯[57]。尽管目前有关植物脱氯酶纯化鉴定的研究尚未见报道,但还原脱氯仍可能是植物组织对 PCBs 进行降解代谢的一条潜在途径[49]。

2.2.3 植物与根际微生物对 PCBs 的联合修复

植物根际是受植物根系活动影响的根-土界面的

一个微区,也是植物-土壤-微生物与其环境条件相互作用的场所[58]。因此,污染土壤的根际修复也是近年来研究人员所关注的热点。土壤中的 PCBs 因具有较强的疏水性而紧密吸附在土壤颗粒上,只有很少一部分能被植物根系直接吸收,因此,植物根际的微生物在土壤 PCBs 的生物降解过程中起着重要作用[59]。研究表明,植物可能通过以下几种途径促进根际微生物对 PCBs 的降解:(1)植物根系所分泌的有机化合物,如糖类、氨基酸和有机酸等可作为电子供体促进微生物对 PCBs 的好氧降解或厌氧脱氯[60];(2)植物通过分泌胞外酶启动对 PCBs 的转化,便于根际微生物对其代谢产物的进一步降解[61];(3)植物所分泌的酚酸类诱导物可提高 PCBs 降解菌的活性,加速微生物对 PCBs 的降解[62];(4)植物根可增加土壤渗透性和根际的氧含量,促进微生物氧化酶系对 PCBs 的好氧降解[63];(5)植物根系可分泌多种不同的微生物生长因子[64];(6)植物根际可释放具有表面活性剂功能的有机酸或其他分子,增加 PCBs 在土壤中的可迁移性,促进植物根系对 PCBs 的吸收[64]。

2.2.4　紫花苜蓿-根瘤菌共生系统对 PCBs 的生物修复　近年来,许多研究发现豆科植物(如紫花苜蓿、羽扇豆、鹰嘴豆等)因生长速度快、耐受性强,是修复有机污染物的理想植物[65-66]。这些豆科植物在生长过程中因受到土壤中土著根瘤菌的侵染而形成根瘤共生体。共生态的根瘤菌能够通过生物固氮作用向植物提供硝酸盐和氨,同时植物也分泌提供糖分和养分供给根瘤菌利用。作为固氮微生物,根瘤菌具有游离态和共生态两种生活方式。因此,游离态的根瘤菌及其与豆科植物共生后对 PCBs 的降解特征与机理引起了研究人员的兴趣。Damaj 和 Ahmad[67]首次研究发现四种游离态的根瘤菌休眠细胞能够耐受并且转化 PCBs。随后,Mehmannavaz 等[68]通过盆栽试验研究了紫花苜蓿接种根瘤菌对土壤 PCBs 的生物转化效应,结果表明种植紫花苜蓿并接种根瘤菌可以促进 PCBs 污染土壤的修复。

笔者所在的课题组自 2004 年以来一直从事 PCBs 污染土壤的植物-微生物联合修复技术与机理的系统研究。徐莉等[69]采用摇瓶实验研究了苜蓿根瘤菌 *Rhizobium meliloti* 对三氯代联苯(PCB28)单体以及 18 种 PCBs 混合物的降解转化能力,结果表明:根瘤菌 *R. meliloti* 能够转化降解多种 PCBs,特别是低氯的 PCBs 同系物;*R. meliloti* 对 PCBs 混合物的降解转化效率要低于 PCBs 单体;*R. meliloti* 对 PCBs 的转化效率随着底物浓度的提高而不断增加。

滕应等[70-71]分别在盆栽和田间试验条件下研究了种植紫花苜蓿并接种苜蓿根瘤菌或/和菌根真菌地表球囊霉后对 PCBs 污染土壤的修复效应,结果表明:在紫花苜蓿-根瘤菌-菌根真菌共生体系中,紫花苜蓿对土壤中 PCBs 的降低起到明显作用;根瘤菌对紫花苜蓿修复 PCB 污染土壤的强化作用大于菌根真菌;菌根真菌和根瘤菌双接种对紫花苜蓿的强化修复效果明显大于单接种的效果;双接种后改变了紫花苜蓿根际土壤微生物群落的碳源利用程度,改善了微生物群落功能多样性;紫花苜蓿-根瘤菌-菌根真菌共生体系对 PCBs 污染土壤显示了较好的修复潜力。徐莉等[72]在田间原位条件下研究了种植紫花苜蓿以及接种根瘤菌对 PCBs 复合污染土壤的修复效应,结果表明:田间种植紫花苜蓿可显著促进土壤中 PCBs 的去除,而接种根瘤菌可进一步强化紫花苜蓿对 PCBs 的修复效果;根瘤菌的接种还可显著增加修复植物的生物量,促进植物根系及地上部对土壤中四氯至六氯联苯的吸收富集;此外,根瘤菌的接种还可显著增加植物根际细菌、真菌以及联苯降解菌的数量,改变植物根际微生物的遗传多样性。孙向辉[51]的研究表明,根瘤菌的侵染可有效增加紫花苜蓿根系的脂溶性成分,显著提高植物组织中超长链脂肪酸所占比例,从而强化植物吸收富集 PCBs 的能力;同时,接种根瘤菌可显著提高紫花苜蓿根中脂肪酸的不饱和程度,增强植物对 PCBs 的抗逆能力。

综上所述,紫花苜蓿-根瘤菌共生系统可能是通过以下几种机制促进对 PCBs 污染土壤的修复:(1)游离态的根瘤菌菌株能够以矿化或共代谢的形式对 PCBs 进行好氧降解;(2)根瘤菌侵染紫花苜蓿形成可共生固氮的根瘤,为植物提供硝酸盐和氨促进植物生长,强化植物对 PCBs 的吸收;(3)根瘤菌侵染增加了植物根瘤组织中脂溶性成分的含量,显著提高植物组织中超长链脂肪酸所占比例,增强对 PCBs 的富集能力;(4)接种根瘤菌可显著提高紫花苜蓿根中脂肪酸的不饱和程度,增强植物对 PCBs 的抗逆能力;(5)接种根瘤菌可促进植物分泌糖类等碳源物质,增加植物根际微生物特别是联苯降解菌的活性与多样性,从而提高根际微生物对 PCBs 的降解代谢能力。

3 研究展望

当前,电子垃圾已成为世界上增长速度最快的垃圾,而电子垃圾的处理也已成为困扰全球环境的重大问题。如果处理方式不当,会造成包括重金属、PCBs 和多溴联苯等多种有毒有害污染物对环境的危害。其中 PCBs 属于典型的持久性有机污染物,其分布广泛,半衰期较长,对生态环境和人体健康存在巨大的潜在风险。因此,我国亟需规范对含 PCBs 电子垃圾的堆置与储存方案,同时对电子垃圾拆解企业进行集中整治,开发建立清洁环保的拆解工艺,从源头上减少 PCBs 向环境中的排放。而在典型污染区 PCBs 污染土壤的修复技术应用方面,生物修复技术因其具有成本低、环境友好等优点而备受青睐,但也仍然存在一些问题有待更深入的研究解决:

1)植物修复方面,目前只考察了数量有限的植物品种,对 PCBs 有超积累或强降解作用的植物物种至今没有发现。因此,继续筛选对 PCBs 具有高修复效率的植物物种显得尤为重要[48]。此外,目前对 PCBs 污染土壤的植物修复大多局限在实验室内采用单一物种对单一污染物进行单作修复。受电子垃圾及其拆解过程影响的土壤污染状况一般较为复杂,多为复合污染,有时还存在酸污染。因此,采用多种植物进行间作协同与农艺强化修复 PCBs 复合污染土壤的技术也有待继续深入研究。

2)微生物修复方面,用于修复污染土壤的外源微生物引进土壤后,受到土著微生物的竞争和排斥而影响其存活和繁殖一直是制约利用外源降解菌在原位修复 PCBs 污染土壤效率的瓶颈[73]。因此,研究利用土壤及植物根际土著微生物强化 PCBs 的生物修复正逐渐成为一条重要的修复策略。随着宏基因组学及其他分子生物学技术的迅速发展,采用不依赖纯培养的分子生物学技术对特定土壤环境中 PCBs 代谢土著微生物群落进行定性和定量研究,将有助于研究人员更好地理解微生物在真实环境中与污染物的相互作用,从而发展出面向电子垃圾复合污染区的适应性生物修复技术。

3)在植物-微生物联合修复方面,由于 PCBs 具有较强的疏水性和化学稳定性,大多数植物及其根际微生物对其吸收和降解的速率较慢。转基因技术的日渐成熟成为克服这一局限的有效策略[49]。通过向植物体内转入来自细菌的 PCBs 代谢酶,如联苯双加氧酶 *bph* 基因,或向土著微生物中转入能高效降解 PCBs 并能稳定遗传的基因片段,发挥转基因植物及其根际微生物的联合作用将为电子垃圾复合污染区 PCBs 污染土壤生物修复技术研究与应用提供更广阔的平台。但在该技术被应用于污染土壤的生物联合修复之前,应对转基因生物进行安全性评价(如外源基因在根际土壤中的水平转移能力等)。

参 考 文 献

[1] Babu B R, Parande A K, Basha C A. Electrical and electronic waste: A global environmental problem. Waste Manage Res, 2007, 25(4): 307—318

[2] Borja J, Taleon D M, Auresenia J, et al. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. Process Biochem, 2005, 40(6): 1 999—2 013

[3] 张建英, 李丹峰, 王惠芬, 等. 近电器拆解区土壤-蔬菜多氯联苯污染及其健康风险. 土壤学报, 2009, 46(3): 435—441. Zhang J Y, Li D F, Wang H F, et al. The health risk assessment and bioaccumulation of PCBs in soil-vegetables nearby e-waste area (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(3): 435—441

[4] 储少岗, 徐晓白, 童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为. 环境科学学报, 1995, 15(4): 423—431. Chu S G, Xu X B, Tong Y P. Transport and distribution of polychlorinated biphenyls in a polluted area (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae, 1995, 15(4): 423—431

[5] 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. An Q, Dong Y H, Wang H, et al. Residues of PCBs in agricultural fields in the Yangtze Delta, China (In Chinese). Environmental Science, 2006, 27(3): 528—532

[6] 邓绍坡. 典型电子产品拆解区土壤环境中 PCBs、Cd 和 Cu 风险评估与基准研究. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2010. Deng S P. Risk assessment and benchmarks of PCBs, Cd and Cu in soil environment in a typical electronic-wastes affected area (In Chinese). Nanjing: Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 2010

[7] 徐莉, 骆永明, 滕应, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 Ⅳ. 废旧电子产品拆解场地周边农田土壤酸化和重金属污染特征. 土壤学报, 2009, 46(5): 833—839. Xu L, Luo Y M, Teng Y, et al. Soil environmental quality and remediation in Yangtze River Delta Ⅳ. Soil acidification and heavy metal pollution in farmland soils around used electronic device disassembling sites (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(5): 833—839

[8] 徐莉, 骆永明, 滕应, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 Ⅴ. 废旧电子产品拆解场周边农田土壤含氯有机污染物残留特征. 土壤学报, 2009, 46(6): 1 013—1 018. Xu L, Luo Y M, Teng Y, et al. Soil environmental quality and remediation in Yangtze River Delta Ⅴ. Composition and pollution

of chlorinated organic compounds in farmland soils around used electronic device disassembling sites (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2009, 46(6): 1 013—1 018

[9] 骆永明, 滕应, 李清波, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 Ⅰ. 典型污染区农田土壤中多氯代二苯并二噁英/呋喃(PCDD/Fs)组成和污染的初步研究. 土壤学报, 2005, 42(4): 570—576. Luo Y M, Teng Y, Li Q B, et al. Soil environmental quality and remediation in Yangtze River Delta region Ⅰ. Composltion and pollution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in a typical farmland (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(4): 570—576

[10] 骆永明, 滕应, 李志博, 等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究 Ⅱ. 典型污染区农田生态系统中二噁英/呋喃(PCDD/Fs)的生物积累及其健康风险. 土壤学报, 2006, 43(4): 563—570. Luo Y M, Teng Y, Li Z B, et al. Soil environmental quality and remediation in Yangtze River Delta region Ⅱ. Bioaccumulation and potential health risk of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran (PCDD/Fs) in farmland ecological systems in a typical polluted area (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(4): 563—570

[11] 滕应, 郑茂坤, 骆永明, 等. 长江三角洲典型地区农田土壤多氯联苯空间分布特征. 环境科学, 2008, 29(12): 3 477—3 482. Teng Y, Zheng M K, Luo Y M, et al. Spatial distribution of soil PCBs congeners in typical area of Yangtze River Delta region (In Chinese). Environmental Science, 2008, 29(12): 3 477—3 482

[12] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势. 化学进展, 2009, 21(2/3): 558—565. Luo Y M. Current research and development in soil remediation technologies (In Chinese). Progress in Chemistry, 2009, 21(2/3): 558—565

[13] 夏北成. 环境污染物生物降解. 北京: 化学工业出版社, 2002. Xia B C. Biodegradation of environmental pollutants (In Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2002

[14] Fedi S, Carnevail M, Fava F, et al. Polychlorinated biphenyl degradation activities and hybridization analyses of fifteen aerobic strains isolated from a PCB-contaminated site. Res Microbiol, 2001, 152(6): 583—592

[15] Jia L, Zheng A, Li X, et al. Isolation and characterization of comprehensive polychlorinated biphenyl-degrading bacterium, *Enterobacter* sp. LY402. J Microbiol Biotechnol, 2008, 18(5): 952—957

[16] Kim S, Picardal F W. A novel bacterium that utilizes monochlorobiphenyls and 4-chlorobenzoate as growth substrates. FEMS Microbiol Lett, 2000, 185(2): 225—229

[17] Kim S, Picardal F. Microbial growth on dichlorobiphenyls chlorinated on both rings as a sole carbon and energy source. Appl Environ Microbiol, 2001, 67(4): 1 953—1 955

[18] Master E R, Mohn W W. Psychrotolerant bacteria isolated from Arctic soil that degrade polychlorinated biphenyls at low temperatures. Appl Environ Microbiol, 1998, 64(12): 4 823—4 829

[19] Mukerjee-Dhar G, Shimura M, Kimbara K. Degradation of polychlorinated biphenyl by cells of *Rhodococcus opacus* strain TSP203 immobilized in alginate and in solution. Enzyme Microb Technol, 1998, 23(1/2): 34—41

[20] Williams W A. Stimulation and enrichment of two microbial polychlorinated biphenyl reductive degradation activities. Chemosphere, 1997, 34(3): 655—669

[21] Yang X, Sun Y, Qian S. Biodegradation of seven polychlorinated biphenyls by a newly isolated aerobic bacterium (*Rhodococcus* sp R04). J Ind Microbiol Biotechnol, 2004, 31(9): 415—420

[22] Field J A, Sierra-Alvarez R. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. Environ Pollut, 2008, 155(1): 1—12

[23] Pieper D H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls. Appl Microbiol Biotechnol, 2005, 67(2): 170—191

[24] Taira K, Hirose J, Hayashida S, et al. Analysis of bph operon from the Polychlorinated biphenyl-degrading strain of *Pseudomonas pseudoalcaligenes* KF707. J Biol Chem, 1992, 267(7): 4 844—4 853

[25] Brown J F, Bedard D L, Brennan M J, et al. Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediments. Science, 1987, 236(4802): 709—712

[26] Quensen J F, Tiedje J M, Boyd S A. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by anaerobic microorganisms from sediments. Science, 1988, 242(4879): 752—754

[27] Quensen J F, Boyd S A, Tiedje J M. Dechlorination of four commercial polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors) by anaerobic microorganisms from sediments. Appl Environ Microbiol, 1990, 56(8): 2 360—2 369

[28] Abramowicz D A. Aerobic and anaerobic PCB biodegradation in the environment. Environ Health Perspect, 1995, 103(Suppl 5): 97—99

[29] Adrian L, Szewzyk U, Wecke J, et al. Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes. Nature, 2000, 408(6812): 580—583

[30] Odete G, Carlos V. Evidence for polychlorinated biphenyls dechlorination in the sediments of Sado Estuary, Portugal. Mar Pollut Bull, 2001, 42(6): 452—460

[31] Abramowicz D A, Brannan M J, van Dort H M, et al. Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyls dechlorination in Hudson River sediments. Environ Sci Technol, 1993, 27(6): 1 125—1 131

[32] Bedard D L, Pohl E, Bailey J J, et al. Characterization of the PCB substrate range of microbial dechlorination process LP. Environ Sci Technol, 2005, 39(17): 6 831—6 839

[33] Bedard D. A case study for microbial biodegradation: Anaerobic bacterial reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls from sediment to defined medium. Annu Rev Microbiol, 2008, 62: 253—270

[34] Bedard D L, Quensen J F. Microbial reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls//Young L, Cerniglia C E. Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals. New York, USA: Wiley-Liss, 1995: 127—216

[35] Mavoungou R, Massé R, Sylvestre M. Microbial dehalogenation of 4,4'-dichlorobiphenyl under anaerobic conditions. Sci Total

Environ, 1991, 101(3): 263—268

[36] Van Dort H M, Smullen L A, May R J, et al. Priming microbial meta-dechlorination of polychlorinated biphenyls that have persisted in husatonic river sediments for decades. Environ Sci Technol, 1997, 31(11): 3 300—3 307

[37] 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 Pood sediment. Appl Environ Microbiol, 1997, 63(12): 4 818—4 825

[38] Rogers J D. Sequential anaerobic-anaerobic treatment of polychlorinated biphenyls in soil microcosms. USEPA: National Center for Environmental Research, 1999

[39] Master E R, Lai V W, Kuipers B, et al. Sequential anaerobicaerobic treatment of soil contaminated with weathered aroclor 1260. Environ Sci Technol, 2002, 36(1): 100—103

[40] 滕应, 骆永明, 李振高, 等. 多氯联苯复合污染土壤的土著微生物修复强化措施研究. 土壤, 2006, 38(5): 645—651. Teng Y, Luo Y M, Li Z G, et al. Enhanced measures of indigenous microbial remediation in polychlorinated biphenyls polluted soils (In Chinese). Soils, 2006, 38(5): 645—651

[41] 骆永明. 强化植物修复的螯合诱导技术及其环境风险. 土壤, 2000, 32(2): 57—74. Luo Y M. Chelate-induced technique for enhancement of phytoremediation and its environmental risk (In Chinese). Soils, 2000, 32(2): 57—74

[42] Groeger A G, Fletcher J S. The influence of increasing chlorine content on the accumulation and metabolism of polychlorinated biphenyls (PCBs) by Paul's Scarlet Rose cells. Plant Cell Rep, 1988,7(5): 329—332

[43] Estime L, Rier J P. Disappearance of polychlorinated biphenyls (PCBs) when incubated with tissue cultures of different plant species. Bull Environ Contam Toxicol, 2001, 66(5): 671—677

[44] Lee I, Fletcher J S. Involvement of mixed function oxidase systems in polychlorinated biphenyls metabolism by plant cells. Plant Cell Rep, 1992, 11(2): 97—100

[45] Macková M, Chromá L, Kucerová P, et al. Some aspects of PCBs metabolisn by horseradish cells. Int J Phytoremediation, 2001, 3(4): 401—414

[46] Asai K, Takagi K, Shimokawa M, et al. Phytoaccumulation of coplanar PCBs by *Arabidopsis thaliana* . Environ Pollut, 2002, 120(3): 509—511

[47] Sung K, Munster C L, Rhykerd R, et al. The use of box lysimeters with freshly contami-nated soils to study the phytoremediation of recalcitrant organic contaminants. Environ Sci Technol, 2002, 36(10): 2 249—2 255

[48] 刘亚云, 陈桂珠. 植物修复多氯联苯研究进展. 应用生态学报, 2006, 17(2): 325—330. Liu Y Y, Chen G Z. Research advances in phytoremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs) (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 2006, 17(2): 325—330

[49] Van Aken B, Correa P A, Schnoor J L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyls: New trends and promises. Environ Sci Technol, 2010, 44(8): 2 767—2 776

[50] Zeeb B A, Amphlett J, Rutter A, et al. Potential for phytoremediation of polychlorinated biphenyl-(PCB)-contaminated soil. Int J Phytoremediation, 2006, 8(3): 199—221

[51] 孙向辉. 污染农田土壤中多氯联苯的紫花苜蓿-根瘤菌联合修复及其机理. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2010. Sun X H. Combined remediation of PCBs in contaminated farmland soils through legumes-rhizobium symbiosis (In Chinese). Nanjing: Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 2010

[52] Koller G, Moder M, Czihal K. Peroxidative degradation of selected PCBs: A mechanistic study. Chemosphere, 2000, 41(12): 1 827—1 834

[53] Macek T, Mackovoá M, Kás J. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. Biotechnol Adv, 2000, 18(1): 23—34

[54] 范国兰, 崔兆杰. 植物中多氯联苯的来源、分布及代谢研究进展. 武汉植物学研究, 2009, 27(4): 423—428. Fan G L, Cui Z J. A review on the sources, distribution and metabolism of PCBs in plants (In Chinese). Journal of Wuhan Botanical Research, 2009, 27(4): 423—428

[55] Kučerová P, Macková M, Chromá L, et al. Metabolism of polychlorinated biphenyls by *Solanum nigrum* hairy root clone CNC-90 and analysis of transformation products. Plant Soil, 2000, 225 (1/2): 109—115

[56] Chroma L, Mackova M, Kucerova P, et al. Enzymes in plant metabolism of PCB and PAHs. Acta Biotechnologica, 2002, 22(1/2): 35—41

[57] Magee K D, Michael A, Ullah H, et al. Dechlorination of PCB in the presence of plant nitrate reductase. Environ Toxicol Phar, 2008, 25(2): 144—147

[58] 王书锦, 胡江春, 张宪武. 新世纪中国土壤微生物学的展望. 微生物学杂志, 2002, 22(1): 36—39. Wang S J, Hu J C, Zhang X W. Prospect of Chinese soil microbiology in the new century (In Chinese). J Microbiol, 2002, 22(1): 36—39

[59] Macek T, Kotrba P, Svatos A, et al. Novel roles for genetically modified plants in environmental protection. Trends Biotechnol, 2008, 26(3): 146—152

[60] Chaudhry Q, Blom-Zandstra M, Gupta S, et al. Utilising the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment. Environ Sci Pollut Res Int, 2005, 12(1): 34—48

[61] Fletcher J S, Hegde R S. Release of phenols from perennial plant roots and their potential importance in bioremediation. Chemosphere, 1995,31(4): 3 009—3 016

[62] Hedge R S, Fletcher J S. Influence of plant growth stage and season on the release of root phenolics by mulberry as related to development of phytoremediation technology. Chemosphere, 1996,32(12): 2 471—2 479

[63] Anderson T A, Guthrie E A, Walton B T. Bioremediation in the rhizosphere. Environ Sci Technol, 1993, 27(13): 2 630—2 636

[64] Campanella B F, Bock C, Schroder P. Phytoremediation to increase the degradation of PCBs and PCDD/Fs-potential and limitations. Environ Sci Pollut Res Int, 2002, 9(1): 73—85

[65] Chekol T, Vough L R. A study of the use of alfalfa (*Medicago*

sativa L.) for the phytoremediation of organic contaminants in soil. Remediat J, 2001, 11(4): 89—101

[66] Fan S, Li P, Gong Z, et al. Promotion of pyrene degradation in rhizosphere of alfalfa (*Medicago sativa* L.). Chemosphere, 2008, 71(8): 1 593—1 598

[67] Damaj M, Ahmad D. Biodegradation of polychlorinated biphenyls by rhizobia: A novel finding. Biochem Biophys Res Commun, 1996, 218(3): 908—915

[68] Mehmannavaz R, Prash S O, Ahmad D. Rhizospheric effects of alfalfa on biotransformation of polychlorinated biphenyls in a contaminated soil augmented with *Sinorhizobium meliloti*. Process Biochem, 2002, 37(9): 955—963

[69] 徐莉, 滕应, 骆永明, 等. 苜蓿根瘤菌对多氯联苯降解转化特性研究. 环境科学, 2010, 31(1): 255—259. Xu L, Teng Y, Luo Y M, et al. Effects of *Rhizobium meliloti* on PCBs degradation and transformation in solution culture (In Chinese). Environ Sci, 2010, 31(1): 255—259

[70] 滕应, 骆永明, 高军, 等. 多氯联苯污染土壤菌根真菌-紫花苜蓿-根瘤菌联合修复效应. 环境科学, 2008, 29(10): 2 925—2 930. Teng Y, Luo Y M, Gao J, et al. Combined remediation effects of arbuscular mycorrhizal fungi-legumes- rhizobium symbiosis on PCBs contaminated soils (In Chinese). Environ Sci, 2008, 29(10): 2 925—2 930

[71] Teng Y, Luo Y, Sun X, et al. Influence of arbuscular mycorrhiza and rhizobium on phytoremediation by alfalfa of an agricultural soil contaminated with weathered PCBs: A field study. Int J Phytoremediation, 2010, 12(5): 516—533

[72] Xu L, Teng Y, Li Z, et al. Enhanced removal of polychlorinated biphenyls from alfalfa rhizosphere soil in a field study: The impact of a rhizobial inoculum. Sci Total Environ, 2010, 408(5): 1 007—1 013

[73] 孙红斌, 刘亚云, 陈桂珠. 微生物降解多氯联苯的研究进展. 生态学杂志, 2006, 25(12): 1 564—1 569. Sun H B, Liu Y Y, Chen G Z. Research progress on microbial degradation of polychlorinated biphenyls (In Chinese). Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(12): 1 564—1 569

BIOREMEDIATION MECHANISMS AND TECHNOLOGIES OF PCBs-POLLUTED FARMLAND SOILS AROUND E-WASTES DISASSEMBLING SITES

Tu Chen[1,2,3]　Teng Ying[1]　Luo Yongming[1,2,3†]　Ma Tingting[1]　Pan Cheng[1]　Li Zhengao[1]　Liu Wuxing[1]

(1 *Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing* 210008, *China*)

(2 *Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong* 264003, *China*)

(3 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract Electric and electronic wastes (e-wastes) contain plenty of toxic and hazardous materials, such as polychlorinated biphenyls (PCBs). Improper dissembling of these e-wastes can cause pollution to the soil, water and air, thus posing a potential threat to the ecological environment and human health. Bioremediation is an option that may accelerate removal of various environmental contaminants using the functions of biomes absorbing, metabolizing and biodegrading the contaminants. Based on the subject used, bioremediation can be divided into phytoremediation, microbial remediation, animal remediation, and joint remediation. Based on the author's research work, this paper summarizes characteristics of PCBs pollution of the soils around an e-wastes dissembling typical zone along the coast of Southeast China, and introduces status quo of the researches on technologies for and mechanisms of microbial remediation, phytoremediation, and phyto-microbial joint remediation of PCB-contaminated soils, and proposes the future research trends, with a view to providing a theoretical reference for in-depth study on bioremediation of the soil environment, and protection of food safety and human health in polluted areas.

Key words E-wastes; Soil pollution; Polychlorinated biphenyls; Bioremediation