

对氨基苯磺酸生物降解动力学及降解机制研究

王艳青, 张劲松*, 周集体, 侯玉琳, 周觅, 李俊芳

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116023)

摘要:对菌株 *Pannonibacter* sp. W1 在好氧条件下降解对氨基苯磺酸的动力学进行了研究, 发现 4-ABS 初始浓度为中低浓度(50 ~ 1 000 mg/L)时, 14 h 内几乎可以完全降解, 符合一级降解动力学特征; 初始浓度为高浓度(1 200 ~ 2 500 mg/L)时, 32 h 内 4-ABS 的降解率可达 90% 以上, 且在降解初期符合零级降解动力学特征, 而降解后期符合一级降解动力学特征. 利用 Haldane 抑制模型能够很好地拟合不同 4-ABS 初始浓度下测得的比降解速率, 得到模型参数分别为: 最大比降解速率 $\mu_{\max} = 227.977$ mg/(g·h), 饱和常数 $K_s = 84.306$ mg/L, 抑制常数 $K_i = 1270.675$ mg/L. 通过 4-ABS 降解过程中的紫外扫描和 HPLC 检测分析, 以及菌株 W1 对不同苯系物的降解能力, 说明 4-ABS 降解过程中几乎没有芳香类中间产物的积累, 并初步推测了菌株 W1 降解 4-ABS 的代谢途径.

关键词:对氨基苯磺酸; 生物降解; 降解动力学; 代谢途径

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2136-06

Kinetics and Mechanism of 4-Aminobenzenesulphonate Biodegradation

WANG Yan-qing, ZHANG Jin-song, ZHOU Ji-ti, HOU Yu-lin, ZHOU Mi, LI Jun-fang

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Kinetics of 4-aminobenzenesulphonate(4-ABS) degradation by *Pannonibacter* sp. W1 under aerobic condition was studied. At medium and low initial concentration (50-1 000 mg/L), the 4-ABS could be degraded almost completely in 14 h, and the degradation reaction conformed to one order kinetics. At high initial concentration (1 200-2 500 mg/L), up to 90% degradation rate could be achieved in 32 h, and it conformed to zero order kinetics in earlier period of degradation and one order kinetics in later period of degradation. Haldane inhibition model was used to fit the special degradation rate at different initial concentration, and the parameters $\mu_{\max}$, K_s and K_i were determined to be 227.977 mg/(g·h), 84.306 mg/L and 1270.675 mg/L, respectively. UV spectrum and HPLC detection indicated that no other aromatic intermediates were accumulated during the 4-ABS degradation. The degradation of other substituted benzenes by strain W1 were detected, and the metabolic pathway of 4-ABS degradation was proposed.

Key words: 4-aminobenzenesulphonate(4-ABS); biodegradation; kinetics; pathway

对氨基苯磺酸(4-aminobenzenesulphonate, 4-ABS)是一种被广泛用于生产染料、印染助剂、香料、食品色素、医药和农药等化工产品的重要中间体, 同时也是很多偶氮染料厌氧脱色后的中间产物. 它含有的氨基($-\text{NH}_2$)和磺酸基($-\text{SO}_3$)两性官能团, 使其具有独特的物理化学性质, 具有高极性, 易溶于水, 且具有稳定的化学结构^[1]. 含有磺酸基芳香胺类化合物的废水具有高浓度、高色度、高毒性等特点, 属于难生物降解的有机废水^[2,3], 极易引起严重的水体污染.

目前, 笔者已经做了好氧条件下 *Pannonibacter* sp. W1 高效降解 4-ABS 的相关工作, 是国内首次关于 4-ABS 生物降解的研究^[4]. 但是关于 4-ABS 的生物降解动力学鲜有报道, 只有 Singh 等^[5]对菌株 *Agrobacterium* sp. PNS-1 在好氧条件下降解 4-ABS 中的动力学进行了详细的研究, 发现其符合 Haldane 抑制模型. 关于 4-ABS 生物降解的报道, 有混合菌相

互作用降解和纯菌单独作用降解 2 种途径, 如文献[6~8]的复合菌群 *Hydrogenophaga* S1 和 *Agrobacterium* S2 相互作用可以彻底降解 4-ABS, S1 将 4-ABS 降解为 4-磺酸基-儿茶酚(catechol-4-sulfonate, CS), 而 S2 利用 CS 生长, Singh 等^[5,9]报道的菌株 *Agrobacterium* sp. PNS-1 则可以纯菌的形式彻底矿化 4-ABS, 且没有检测到芳香类中间产物的积累.

本实验研究了 *Pannonibacter* sp. W1 对 4-ABS 的降解动力学, 确定了适合的动力学模型和模型参数, 并对 4-ABS 的降解途径进行了分析推测.

收稿日期: 2008-09-05; 修订日期: 2008-11-05

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(20032122)

作者简介: 王艳青(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物工程, E-mail: aben_001@126.com

* 通讯联系人, E-mail: strongpine_z@hotmail.com

1 材料与方法

1.1 主要试剂

对氨基苯磺酸(4-ABS),纯度为99%,分析纯,购于天津市光复精细化工研究所;甲醇和冰醋酸,色谱纯,购于Fisher Chemical公司(美国)。

1.2 培养基

无机盐培养基: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 g/L; KH_2PO_4 1 g/L; NH_4Cl 0.5 g/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g/L; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.002 g/L; K_2SO_4 0.06 g/L; $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.035 g/L;按照需要加一定量的4-ABS溶液(配制成10 000 mg/L母液,由NaOH溶液调节pH值至7.0,灭菌保存)。

含有其它芳香类底物的培养基均采用上述无机盐配方,加入适量的芳香化合物。

1.3 实验菌种

采用作者驯化分离的4-ABS高效降解菌株 *Pannonibacter* sp. W1^[4]作为实验菌种。

1.4 实验方法

采用4-ABS浓度为800 mg/L的无机盐培养基,好氧培养至对数末期,取10%(体积分数)的菌液接种,以保证新鲜培养基中含有的初始菌量一致($D_{555\text{ nm}} \approx 0.08$,干重约为23.7 mg/L);分别配制含有200~2 500 mg/L不等浓度4-ABS的无机盐培养基,进行降解动力学实验;其它底物实验采用相同无机盐配方,配制成200 mg/L的无机盐培养基进行底物广谱性实验;液体培养基均在菌体的最佳降解和生长条件下进行培养;pH为7.0,温度为30℃、恒温摇床转速为150 r/min。

1.5 分析方法

菌量的测定:采用JASCO V-560紫外-可见分光光度计,于555 nm固定波长下测定菌的光密度($D_{555\text{ nm}}$);

4-ABS的定量测定:采用岛津LC-6AD高效液相色谱(HPLC)测定,色谱柱为C18柱(岛津Shim-pack VP-ODS,4.6 mm×250 mm,Japan),柱温为25℃,进样量为20 μL,流动相为55%甲醇:43%水:2%冰醋酸,流速为1 mL/min,检测器为紫外可见分光光度检测器,检测波长为249 nm.采用Beckman离心机将样品于12 000 r/min高速离心10 min,取上清液经0.22 μm微滤膜过滤后进样测定,根据浓度与峰面积的标准曲线计算4-ABS浓度和降解率;也可以采用HP1100高效液相色谱(HP1100,Hewlett-Packard,USA)测定,色谱柱为C18柱(Waters,4.6×250 mm,USA),进液

量为5 μL,流动相为含有1 g/L四乙基溴化铵的甲醇水溶液,采用线性梯度洗脱30 min,甲醇/水从10:90(体积比)逐渐升高至100%甲醇,然后用100%甲醇清洗10 min,流速为0.8 mL/min,检测器为双波长紫外可见分光光度检测器,检测波长为249 nm和254 nm。

其它芳香底物的定量测定:采用JASCO V-560紫外-可见分光光度计,分别于各自的最大吸收波长处测定吸光度,根据吸光度与浓度的标准曲线计算相应的浓度。

2 结果与分析

2.1 不同初始浓度的4-ABS降解情况

图1是不同4-ABS浓度(50~2 500 mg/L)时,菌株W1对底物的降解情况.由图1(a)可知,在4-ABS浓度为中低浓度(50~1 000 mg/L)时,在24 h内底物降解率可达95%以上,尤其是低于200 mg/L时,在14 h内基本可以降解完全;图1(b)则表明,当4-ABS浓度为高浓度(1 200~2 500 mg/L)时,底物的降解受到明显的抑制,在32 h内4-ABS的降解率仅为90%,要达到95%以上的降解率需要延长降解时间.但是初始浓度高时,达到较高的降解率需要的时间较长,其降解速度却不一定小.当浓度<200 mg/L时,降解曲线的斜率较小,即降解速度较低,随着初始浓度增加斜率先增大后减小,即降解速度先升高后降低,在高浓度时表现出较强的底物抑制。

2.2 菌株W1降解4-ABS的动力学方程

在废水生物处理工程中,米氏方程式是人们常用的一个反应动力学方程^[10].根据米氏方程,得出底物降解速度与底物浓度之间的关系式,如(1)式所示:

$$v = v_{\max} \frac{c}{K_s + c} \tag{1}$$

式中, v 为底物降解速度, c 为底物浓度, $v_{\max}$ 为最大底物降解速度, K_s 为饱和常数,又称半速度常数, $v_{\max}$ 和 K_s 均为动力学系数。

当 $c \ll K_s$ 时, $v = v_{\max} \frac{c}{K_s}$,即 $v = \frac{dc}{dt} = \frac{v_{\max}}{K_s} \times c = k_1 c$,底物降解速度与底物浓度成正比例关系,为一级降解动力学,整理得:

$$\ln c = k_1 t + a \tag{2}$$

式中, c 为底物浓度, k_1 为一级降解动力学降解速度常数, t 为降解时间, a 为常数。

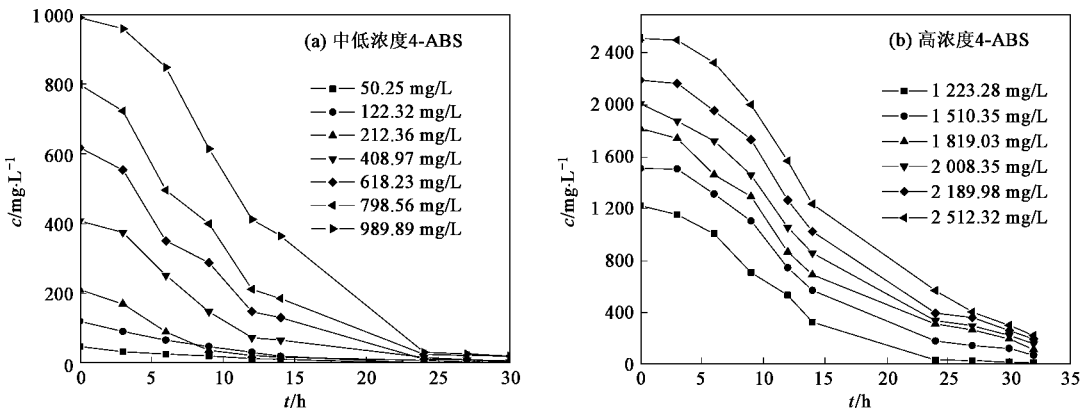


图 1 菌株 W1 对不同浓度 4-ABS 的降解曲线
Fig.1 Time course of 4-ABS degradation by strain W1 at different initial concentration

当 $c \gg K_s$ 时, $v = v_{\max}$, 即 $v = \frac{dc}{dt} = v_{\max} = k_0$, 底物降解速度为最大值, 与底物浓度没有关系, 微生物浓度已被底物饱和, 增加底物无甚作用, 为零级降解动力学, 整理得:

$$c = k_1 t + b \tag{3}$$

式中, c 为底物浓度, k_0 为零级降解动力学降解速度常数, t 为降解时间, b 为常数.

根据上述降解动力学方程式, 对图 1 的每一条曲线进行拟合, 得到表 1、表 2 所示的降解动力学方程.

表 1 菌株 W1 对中低浓度 4-ABS 降解动力学方程

Table 1 Kinetics equations of 4-ABS degradation by strain

W1 at medium and low concentration		
4-ABS 初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	降解动力学方程	R^2
50.25	$\ln c = -0.0963t + 3.9105$	0.9871
122.32	$\ln c = -0.1090t + 4.8326$	0.9903
212.36	$\ln c = -0.1521t + 5.4170$	0.9673
408.97	$\ln c = -0.1127t + 6.1026$	0.9607
618.32	$\ln c = -0.1057t + 6.5006$	0.9711
798.56	$\ln c = -0.0985t + 6.7607$	0.9709
989.89	$\ln c = -0.0807t + 7.0296$	0.9325

表 2 菌株 W1 对高浓度 4-ABS 降解动力学方程

Table 2 Kinetics equations of 4-ABS degradation by strain W1 at high concentration

4-ABS 初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	降解反应前期		降解反应后期	
	动力学方程	R^2	动力学方程	R^2
1 223.28	$c = -83.2919t + 1158.43$	0.9664	$\ln c = -0.2099t + 8.7179$	0.9982
1 510.35	$c = -97.6693t + 1417.54$	0.93497	$\ln c = -0.1126t + 7.9197$	0.9988
1 819.03	$c = -106.9899t + 1725.32$	0.9626	$\ln c = -0.0836t + 7.7132$	0.9849
2 008.35	$c = -108.6126t + 1901.18$	0.9589	$\ln c = -0.0893t + 8.003$	0.9955
2 189.98	$c = -121.2229t + 2055.47$	0.9246	$\ln c = -0.0890t + 8.1748$	0.9941
2 512.32	$c = -93.9534t + 2712.76$	0.9130	$\ln c = -0.1133t + 9.06238$	0.9970

由表 1 可知, 当初始 4-ABS 浓度为中低浓度时, 4-ABS 降解符合一级降解动力学, 说明在该浓度下, 微生物没有被底物所饱和, 增加底物浓度可以提高降解速度, 但是随着底物浓度的增加, 降解速度不再按正比关系上升, 呈混合级降解, 即反应级数介于 0 ~ 1 之间, 故在初始浓度为 989.89 mg/L 时, 按照一级降解动力学方程进行拟合, 拟合系数下降.

表 2 为 4-ABS 初始浓度为高浓度时的降解动力学方程, 在降解反应前期, 即高浓度区域符合零级降解动力学方程, 降解反应后期, 即低浓度区域则符合

一级降解动力学方程. 分析原因, 降解反应前期, 降解速度达到最大值, 此时底物浓度与降解速度没有关系, 微生物已经被底物饱和, 只有增加菌体浓度, 才有可能提高降解速度; 在低浓度区域, 则由于底物经过一段时间的降解后浓度降低, 出现了一级降解动力学的特征, 且拟合度很好.

2.3 菌株 W1 降解 4-ABS 的动力学模型

由于 4-ABS 对微生物具有一定的毒性, 当浓度达到一定值时会对降解产生一定的抑制作用. 通过实验发现, 浓度低于 408.97 mg/L 时, 比降解速率随

初始浓度的增加而增大;浓度高于该浓度时,比降解速率随初始浓度呈下降趋势.有研究表明,Haldane抑制模型可以用来描述存在底物抑制时菌体生长和底物降解的动力学关系^[5,11,12].所以本研究采用Haldane抑制模型来模拟4-ABS的降解动力学过程.首先建立Haldane抑制模型:

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{K_s + x + x^2/K_i} \times x$$

式中, μ 为比降解速率,mg/(g·h); $\mu_{\max}$ 为最大比降解速率,mg/(g·h); x 为4-ABS初始浓度,mg/L; K_s 为饱和常数,mg/L; K_i 为抑制常数,mg/L.

采用Origin7.0对菌株W1在不同4-ABS初始浓度下测得的比降解速率进行非线性拟合^[13](图2),求得模型参数分别为:最大比降解速率 $\mu_{\max}$ = 227.977 mg/(g·h),饱和常数 K_s = 84.306 mg/L,抑制常数 K_i = 1 270.675 mg/L, R^2 = 0.981 6,实验值和模型计算值具有较好的拟合性.

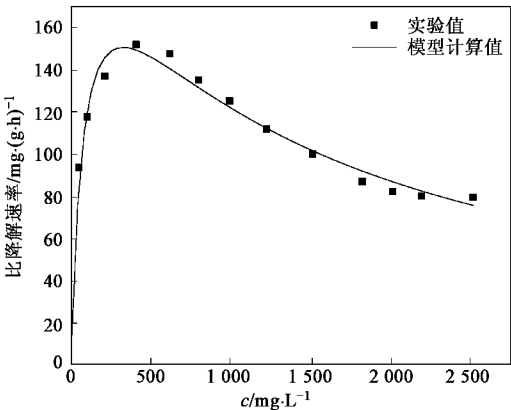


图2 菌株W1对4-ABS的比降解速率与4-ABS初始浓度的关系曲线

Fig.2 Relationship between specific growth rate and 4-ABS concentration

2.4 4-ABS降解过程中的紫外扫描和HPLC表征

采用初始浓度为400 mg/L的4-ABS无机盐培养基进行培养,并在降解时间为0、4.5、8.5、11.5 h时定时取样,于10 000 r/m高速离心10 min,根据需要将上清液稀释相同倍数后在200~400 nm的紫外光谱区进行光谱扫描.扫描光谱如图3所示.

由图3可见,含有4-ABS的标准培养基最大吸收波长为249 nm,同时在与苯环结构相关的E带(205~220 nm)和B带(260~300 nm)分别有强吸收和中强度吸收.随着降解时间的增长,在4-ABS最大吸收波长249 nm处的吸光度逐渐减小,同时B带和E带的吸收也相应的减少,而且没有新的波峰出现,

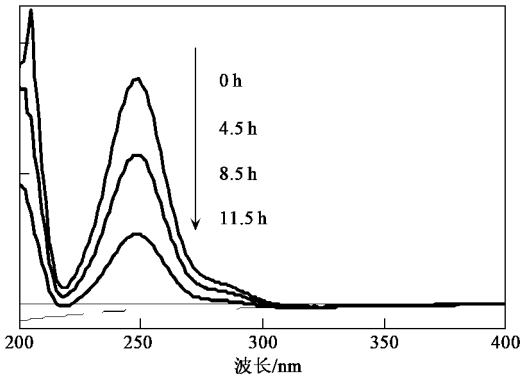


图3 4-ABS生物降解过程中的紫外光谱扫描图
Fig.3 UV spectrum of 4-ABS biodegradation at different time intervals

说明4-ABS在降解过程中发生了苯环的开环,生成了不具有苯环结构的物质^[14].进一步的高效液相色谱(HPLC)检测(如表3)表明,标准物质4-ABS在2.6 min的保留时间(retention time)出峰,随着生物降解的进行,RT = 2.6 min处的峰面积逐渐减小,在RT = 4.6 min处出现了新的吸收峰(可能为4-磺酸基-儿茶酚),且没有在其它保留时间出现新峰,但是前者的峰面积始终占总峰面积的99.75%以上,这说明在4-ABS的降解过程中,4-ABS的苯环上可能引入或丢失了某些基团,但是这种新物质含量极少,对紫外扫描影响很小,在HPLC检测中所占峰面积比例也极小,可见中间产物几乎没有积聚,能够迅速的被菌株W1降解.

表3 初始浓度为400 mg·L⁻¹的4-ABS降解过程HPLC检测

Table 3 HPLC detection of 4-ABS degradation (400 mg·L⁻¹)

t/h	by strain W1 at different time intervals			
	保留时间 = 2.6 min		保留时间 = 4.6 min	
	峰面积	峰面积比例/%	峰面积	峰面积比例/%
0	12 289 860	99.99	ND ¹⁾	ND
4.5	7 496 363	99.83	10 837	0.14
8.5	4 412 873	99.75	10 884	0.25
11.5	90 453	68.17	17 413	13.12

1)ND表示没有检测到中间产物

2.5 菌株W1的底物广谱性实验

实验中利用多种苯系物作为唯一的碳源,以4-ABS无机盐培养基培养至对数末期的菌种作为菌源接种,研究了菌株W1对不同底物的好氧降解情况.结果表明(如表4),菌株W1对对氨基苯甲酸、对苯二甲酸降解的停滞期很短,23 h可以实现90%以上的降解率,而对苯甲酸、邻苯二酚(儿茶酚)和水杨酸的降解有较长的停滞期;对于甲酚的3种同分异

表 4 菌株 W1 对不同苯系物的降解

Table 4 Degradation of different substituted benzenes by strain W1					
底物名称	$\lambda_{\max}$ /nm	初始浓度 /mg·L ⁻¹	9 h 后降 解率/%	23 h 后降 解率/%	45 h 后降 解率/%
对氨基苯甲酸	265	200	59.54	90.06	96.39
对苯二甲酸	250	200	60.03	92.52	97.03
苯甲酸	223	200	7.97	40.92	96.23
邻苯二酚	275	200	11.33	42.76	89.42
水杨酸	228	200	7.62	8.41	92.3
4-甲酚	277	200	4.56	24.19	56.59
3-甲酚	271	200	18.45	26.27	54.83
2-甲酚	270	200	2.18	4.15	5.94

构体,菌株 W1 只对 4-甲酚和 3-甲酚有较好的降解,而对 2-甲酚几乎不可以降解.这些现象说明菌株 W1 对多种不同的苯系物具有降解能力,同时降解能力受取代基团的种类和位置影响显著.

3 讨论

结合文献报道,对氨基苯甲酸、对苯二甲酸的生物降解一般遵循原儿茶酸代谢途径^[15-17],原儿茶酸在 3,4-双加氧酶或者 4,5-双加氧酶的作用下发生邻位(ortho)或者间位(meta)开环^[18-20].而苯甲酸、邻苯二酚(儿茶酚)和水杨酸则遵循另外 2 条典型的芳香化合物降解途径:邻苯二酚途径和水杨酸途径^[21,22].菌株对甲酚的不同异构体表现出的降解能力差异,则是因为不同甲基取代位置的甲酚遵循的代谢路径不同,对甲酚和间甲酚遵循原儿茶酸代谢途径,2-甲酚则遵循水杨酸代谢途径^[23,24].可见,菌株 W1 对遵循原儿茶酚降解途径的苯系物具有很好的降解能力,而对于其他代谢途径的苯系物则需要很长的停滞期来诱导产生相应的酶才能降解,甚至不能降解.

关于 4-ABS 的生物降解,Feigal 等^[7,8]报道了在含有 *Hydrogenophaga intermedia* 菌株 S1 和 *Agrobacterium radiobacter* 菌株 S2 的混合菌群降解 4-ABS 的过程中,4-磺酸基-儿茶酚(catechol-4-sulfonate, CS)是关键的中 间产物;Hammer 等^[25]则报道了从 *Agrobacterium radiobacter* 菌株 S2 中提取的原儿茶酚 3,4-双加氧酶可以氧化 CS,即 CS 可以在该酶的催化下发生开环.根据菌株 W1 对其他苯系物的降解能力和各苯系物可能发生的生物降解途径,推测原儿茶酚 3,4-双加氧酶是菌株 W1 降解 4-ABS 过程中很重要的一种酶,并初步推测菌株 W1 降解 4-ABS 的路径如图 4 所示.

4 结论

(1)菌株 W1 降解对氨基苯磺酸的动力学研究

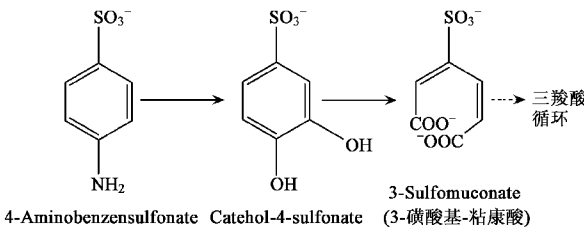


图 4 菌株 W1 降解 4-ABS 的代谢路径推测
Fig.4 Proposed pathway of 4-ABS degradation by strain W1

表明,在 4-ABS 初始浓度为中低浓度(50 ~ 1 000 mg/L)时,符合一级降解动力学特征,4-ABS 初始浓度为高浓度(1 200 ~ 2 500 mg/L)时,高浓度区域符合零级降解动力学特征,而低浓度区域符合一级降解动力学特征.

(2)利用 Haldane 抑制模型对不同 4-ABS 初始浓度下测得的比降解速率进行拟合,得到模型参数分别为:最大比降解速率 $\mu_{\max} = 227.977 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$,饱和常数 $K_s = 84.306 \text{ mg/L}$,抑制常数 $K_i = 1\,270.675 \text{ mg/L}$, $R^2 = 0.981\,6$,拟合性良好.

(3)4-ABS 降解过程中的 UV 光谱扫描和 HPLC 检测分析表明,4-ABS 降解过程中几乎没有芳香类中间产物的积累,结合菌株 W1 对不同苯系物的降解能力,初步推测了菌株 W1 降解 4-ABS 的途径中原儿茶酚 3,4-双加氧酶是菌株 W1 降解 4-ABS 过程中很重要的一种酶,4-磺酸基-儿茶酚(catechol-4-sulfonate, CS)是关键的中 间产物,但是菌株 W1 的高效降解能力使得该中间产物几乎没有积累.

参考文献:

[1] Tan N C G, Leeuwen A, Voorthuizen E M, et al. Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines[J]. Biodegradation, 2005, 16: 527-537.

[2] 李鹏,程迪,马新东.用 TOA 为流动载体的乳状液膜提取对氨基苯磺酸[J].膜科学与技术,2007,27(6):68-71.

[3] 孙越,朱兆连,潘丙才,等.树脂吸附法处理磺胺中间体生产废水的研究[J].化工环保,2003,23(1):9-13.

[4] 王艳青,张劲松,周集体,等.对氨基苯磺酸降解菌的分离鉴定及降解特性研究[J].环境科学,2009,30(4):1193-1198.

[5] Singh P, Mishra L C, Iyengar L. Biodegradation of 4-aminobenzenesulfonate by a newly isolated bacterial Strain PNS-1[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2004, 20: 845-849.

[6] Dangmann E, Stolz A, Kuhm A E, et al. Degradation of 4-aminobenzenesulfonate by a two-species bacterial coculture[J]. Biodegradation, 1996, 7: 223-229.

[7] Feigal B, Knackmuss H J. Bacterial catabolism of sulfanilic acid via catechol-4-sulfonic acid[J]. FEMS Microbiology Letters, 1988, 55: 113-118.

- [8] Feigal B, Knackmuss H J. Syntropic interactions during degradation of 4-aminobenzenesulfonic acid by a two species bacterial culture[J]. Archives of Microbiology, 1993, **159**: 124-130.
- [9] Singh P, Birkeland N K, Iyengar L, *et al.* Mineralization of 4-aminobenzenesulfonate (4-ABS) by *Agrobacterium* sp. strain PNS-1 [J]. Biodegradation, 2006, **17**: 495-502.
- [10] 高廷耀, 顾国维. 水污染控制工程(下册) [M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [11] Bai J, Wen J P, Li H M, *et al.* Kinetic modeling of growth and biodegradation of phenol and m-cresol using *Alcaligenes faecalis* [J]. Process Biochemistry, 2007, **42**: 510-517.
- [12] 邢林林, 王竞, 曲媛媛, 等. 固定化菌降解溴氨酸的特性及其动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2006, **29**(5): 14-16.
- [13] 汤改风, 余宗莲, 吴美玲, 等. 2,4-二硝基酚厌氧生物降解动力学研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(8): 1570-1573.
- [14] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [15] 何星海, 张忠祥, 马世豪. 对苯二甲酸(TA)可生物降解性的研究[J]. 环境科学, 1992, **13**(3): 18-24.
- [16] 官宝红, 徐根良, 章亭洲. 微生物降解对苯二甲酸[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2002, **28**(1): 114-118.
- [17] 刘双江, 沈锡辉. 谷氨酸棒杆菌代谢芳烃过程中 β -酮己二酸途径中原儿茶酸支路的分子基础[J]. 中国科学 C 辑: 生命科学, 2004, **34**(6): 547-554.
- [18] 冯杨阳, 陈俊, 刘波, 等. 一株对苯二甲酸降解菌的鉴定及其降解特性[J]. 化工学报, 2006, **57**(8): 1968-1973.
- [19] 贾凌志, 李君文. *Pseudomonas* sp. W2 双酚 A 代谢途径的研究[J]. 微生物学通报, 2006, **33**(1): 78-83.
- [20] Suemori A, Nakajima K, Kurane R, *et al.* *o*-, *m*- and *p*-Hydroxybenzoate degradative pathways in *Rhodococcus erythropolis* [J]. FEMS Microbiology Letters, 1995, **125**: 31-35.
- [21] 赵丽辉, 匡欣, 贾志萍, 等. 苯甲酸类化合物好氧生物降解性研究[J]. 环境化学, 1993, **12**(3): 173-178.
- [22] 蔡宝立, 张富国, 张心平, 等. 苯甲酸类化合物的微生物降解研究[J]. 应用与环境生物学报, 1998, **4**(3): 282-287.
- [23] Kar S, Swaminathan T, Baradarajan A. Biodegradation of phenol and cresol isomer mixtures by *Arthrobacter* [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 1997, **13**: 659-663.
- [24] Tallur P N, Megadi V B, Kamanavalli C M, *et al.* Biodegradation of p-Cresol by *Bacillus* sp. Strain PHN 1 [J]. Current Microbiology, 2006, **53**(6): 529-533.
- [25] Hammer A, Stolz A, Knackmuss H J. Purification and characterization of a novel type of protocatechuate 3,4-dioxygenase with the ability to oxidize 4-sulfocatechol [J]. Archives of Microbiology, 1996, **166**: 92-100.