

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究	郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)
北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征	于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)
奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析	张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)
华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素	苏彬彬 (2519)
北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究	方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)
民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究	海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)
醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究	张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)
微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究	曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)
生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析	李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)
炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究	周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)
春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量	曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)
千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究	董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)
新安江流域土地利用结构对水质的影响	曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)
长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析	孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)
河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性	杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)
水藻暴发的影响因素定量化研究初步	张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)
深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响	卢金锁, 胡亚潘 (2611)
结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度	周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)
Subwet 模型在人工湿地设计中的应用	李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)
白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应	何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响	许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)
铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究	汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)
铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究	杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)
不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响	赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)
邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H ₂ O ₂ 降解机制研究	刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)
二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd ²⁺ 离子的吸附研究	张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)
酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附	蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)
基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni ²⁺ 的吸附性能	张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)
树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐	王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)
Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究	朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)
化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究	王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)
镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究	陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)
HRT 对 A ² O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响	刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)
发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟	张超, 陈银广 (2741)
强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究	熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)
污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响	周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)
不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果	林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)
我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析	仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)
浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离	徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)
三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响	张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)
吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究	汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)
关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例	张晓伟, 许明祥 (2793)
三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究	黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)
土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C 连续标记法	史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809)
西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析	张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)
丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价	李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)
农药企业场地苯系物污染风险及调控对策	庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)
水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响	张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)
硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响	刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)
零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用	周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)
2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果	全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)
反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别	刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)
1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究	张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)
1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究	陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)
微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解	张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)
扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究	周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)
固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解	李婷, 任源, 韦朝海 (2899)
生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析	黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)
A ² O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性	高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)
生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究	李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)
专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)	

微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解

张小林, 李咏梅*, 袁志文

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 从被烟嘧磺隆污染的人工湿地土壤中分离出1株能够在葡萄糖存在下降解烟嘧磺隆的微生物, 通过16S rDNA序列同源相似性分析, 初步鉴定该微生物为 *Klebsiella* sp.。它能够以烟嘧磺隆为唯一氮源生长, 其最适生长条件为: 温度35℃, 初始pH为中性偏酸。水解试验表明, 烟嘧磺隆在中性和碱性条件下比较稳定, 在酸性条件下水解较快。生物降解试验发现, 当培养液中葡萄糖浓度为5 g·L⁻¹时, 在温度35℃、初始pH为7的条件下培养10 d后烟嘧磺隆有99.4%得到降解, 同时溶液的pH从7.0降低至4.0; 而降低葡萄糖浓度分别为500 mg·L⁻¹和100 mg·L⁻¹时, 培养10 d后烟嘧磺隆的降解率仅为11.7%和6.6%, 溶液的pH始终在7左右。进一步研究表明烟嘧磺隆的降解是由于微生物代谢葡萄糖产生了酸性环境, pH降低引起了烟嘧磺隆水解, 菌种对烟嘧磺隆降解的实质是微生物-化学水解联合作用。

关键词: 烟嘧磺隆; 克雷伯氏菌; 代谢产酸; 酸性水解; 联合作用

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2889-05

Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis

ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A strain which was capable of degrading nicosulfuron in the presence of glucose was isolated from nicosulfuron contaminated wetland soil, and it was identified as *Klebsiella* sp. based on 16S rDNA gene sequencing analysis. The strain could grow using nicosulfuron as the sole nitrogen source. The optimal temperature was 35℃ and the initial pH was neutral to weak acid. Hydrolysis experiments indicated that nicosulfuron remained stably under neutral and alkaline conditions, while in acidic conditions, it hydrolyzed quickly. Based on biodegradation experiments, when the concentration of glucose in culture was 5 g·L⁻¹, the strain could degrade 99.4% of nicosulfuron after incubation for 10 days at 35℃, initial pH=7; pH of the solution decreased from initial 7.0 to 4.0 in the meantime. When the concentration of glucose in culture solution was decreased to 500 mg·L⁻¹ and 100 mg·L⁻¹, with other conditions unchanged, only 11.7% and 6.6% of nicosulfuron were degraded, respectively, and pH of the solution remained at around 7.0. It was proposed that the degradation of nicosulfuron was caused by hydrolysis under acidic conditions at low pH which was resulted from the biodegradation of glucose by the strain. Therefore, the removal of nicosulfuron was actually caused by combined effects of microorganisms and chemical hydrolysis.

Key words: nicosulfuron; *Klebsiella* sp.; metabolic acid; acidic hydrolysis; combined effects

磺酰脲类除草剂是一类使用于小麦、大米、玉米等作物的农药, 由于其具有广谱性, 对人和动物具有低毒性^[1,2], 所以比传统的除草剂应用更广泛。近年来, 磺酰脲类除草剂及其衍生物对土壤和地下水的潜在污染已经引起关注^[3~5]。

微生物降解和化学水解一直以来都被认为是磺酰脲类除草剂主要的降解机制^[6,7], 也有部分学者研究过磺酰脲类除草剂的光解^[8~11]。对于微生物降解磺酰脲类除草剂, 已经有不少研究报道: Peng等^[12]从苄嘧磺隆长期污染的土壤分离出了能够降解苄嘧磺隆的微生物 *Penicillium pinophilum* BP-H-02; Gu等^[13]从除草剂农药生产厂附近的土壤底层分离出了菌种 *Pseudomonas* sp. SW4, 该菌种能够有效降解胺苯磺隆; Wang等^[14]和 Xu等^[15]都从吡嘧

磺隆污染土壤中分离出能够降解吡嘧磺隆的微生物, 并且都检测出其降解产物。

烟嘧磺隆是玉米田高效选择性芽后除草剂, 主要用于冬春两季玉米田防除杂草, 它也是一种磺酰脲类除草剂, 因此兼具磺酰脲类除草剂的特点。对于烟嘧磺隆微生物降解的研究, 目前文献报道还比较少, Yang等^[16]从农药厂废水处理池中分离出了几株烟嘧磺隆降解菌, 张国民等^[17]从长期施有烟嘧磺隆的污染土壤中筛选分离出了能够高效降解烟嘧

收稿日期: 2012-10-13; 修订日期: 2012-11-26

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07316-003); 国家自然科学基金项目(20907033)

作者简介: 张小林(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理及其资源化, E-mail: zxl19880304@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liyongmei@tongji.edu.cn

磺隆的光合细菌 *Rhodospseudomonas* sp. J5-2,但是他们降解过程中微生物所起的作用没有具体述说. 本试验首先分离出烟嘧磺隆降解微生物,并通过试验来阐述烟嘧磺隆降解的机制,说明在烟嘧磺隆降解过程中微生物所起的作用.

1 材料与方法

1.1 试剂

烟 嘧 磺 隆 (Chemservice, 99.2%)、乙 腈 (Merck, HPLC 级)、冰乙酸(国药,优级纯)、超纯水(由 Milli-Q 制得)

富集培养液 I:葡萄糖 5 g、蛋白胨 5 g、磷酸二氢钾 0.5 g、氯化钠 1 g、1 L 蒸馏水. 富集培养液 II:葡萄糖 5 g、磷酸二氢钾 0.5 g、磷酸氢二钾 0.5 g、硫酸镁 0.2 g、氯化钠 0.2 g、1 L 蒸馏水. 固体培养基:葡萄糖 5 g、磷酸二氢钾 0.5 g、磷酸氢二钾 0.5 g、硫酸镁 0.2 g、氯化钠 0.2 g、琼脂粉 15 g、1 L 蒸馏水.

所有培养基在 121℃ 下灭菌 30 min 后再加入烟嘧磺隆.

1.2 菌种的分离与鉴定

采集生产烟嘧磺隆农药厂附近的人工湿地土壤 10 g,接种于 200 mL 含 5 mg·L⁻¹ 烟嘧磺隆的富集培养液 I 中,于 30℃、125 r·min⁻¹ 摇床上培养 6 d,然后以 5% 的接种量,将培养液接种到含 10 mg·L⁻¹ 烟嘧磺隆的富集培养液 I 中,如此重复,不断提高烟嘧磺隆的浓度,以每次 5 mg·L⁻¹ 的浓度梯度增加至 20 mg·L⁻¹,富集培养阶段结束;然后将富集后的培养液以 5% 的接种量接种到含 5 mg·L⁻¹ 烟嘧磺隆的富集培养液 II 中,按同样的方法进行菌种驯化. 将驯化后的培养液用无菌水稀释 10⁵、10⁶、10⁷、10⁸ 倍,吸取菌液,涂布到含 20 mg·L⁻¹ 烟嘧磺隆的固体培养基上,置于 30℃ 的生化培养箱中培养 3~4 d,然后挑选培养基上出来的单菌落,在新的平板上划线分离培养,重复划线 5~6 次后,得到纯菌种并置于 4℃ 下保存.

菌种鉴定工作是由大连宝生物工程公司完成,进行了 16S rDNA 扩增及序列测定. 将测得的 16S rDNA 序列在 NCBI 上运用 BLAST 程序与基因库中核苷酸序列进行比对分析,选择同源相似性高的菌属作为比较参考,初步确定出菌种的属.

1.3 纯菌种对烟嘧磺隆的降解试验

用灭菌的牙签挑取固体培养基上的纯菌,接种到 200 mL 含 20 mg·L⁻¹ 烟嘧磺隆的富集培养液 II

中,置于 30℃ 摇床上培养 48 h,得到活化菌液,然后再以 5% 的接种量接种到两组新的含 20 mg·L⁻¹ 烟嘧磺隆的富集培养液 II 中,一组控制摇床温度在 30℃,调节培养基初始 pH 分别为 6、6.5、7、7.5、8、9;另一组控制初始 pH 为 7,分别置于 20、30、35、40℃ 温度下培养,每天取样,测定烟嘧磺隆的浓度. 根据烟嘧磺隆的降解情况,确定其最适条件.

1.4 烟嘧磺隆的化学水解试验

配置浓度为 20 mg·L⁻¹ 的烟嘧磺隆水溶液,采用 HCl 和 NaOH 溶液控制烟嘧磺隆水溶液的 pH,分别为 3、4、5、6、7、8,置于 35℃、125 r·min⁻¹ 摇床中,每天取样,测定烟嘧磺隆浓度,根据烟嘧磺隆浓度变化情况,了解其在不同 pH 下的水解.

1.5 微生物-化学水解联合作用降解试验

配置 3 组含 20 mg·L⁻¹ 烟嘧磺隆的富集培养液 II,培养液中葡萄糖浓度分别为 5 g·L⁻¹、100 mg·L⁻¹ 和 500 mg·L⁻¹,其他成分不变,每组设置两个平行,以 5% 的接种量接种活化后的菌液,将其置于 125 r·min⁻¹ 的摇床中培养,培养条件为:35℃、初始 pH=7,每天取样,测定烟嘧磺隆浓度和 pH 值.

1.6 烟嘧磺隆分析方法

烟嘧磺隆采用高效液相色谱法进行分析^[18,19],根据标准物质的保留时间定性,根据标准物质的峰面积外标法定量. 本试验所使用的仪器为安捷伦公司 HPLC-1200Series. 高效液相色谱的检测条件为:色谱柱为 Kromasil 100-5C18 液相色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),流动相采用乙腈:水:冰乙酸 = 30:70:0.4(体积比),流速 1 mL·min⁻¹,检测波长为 240 nm,进样量为 50 μL,柱温为 30℃,烟嘧磺隆的仪器检测限为 20 μg·L⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 菌种分离鉴定及其对烟嘧磺隆的降解

2.1.1 菌种分离及鉴定结果

经过富集、驯化、分离、纯化,最终筛选出 1 株能够降解烟嘧磺隆的微生物,将菌种 16S rDNA 测序的结果在 NCBI 上运用 BLAST 程序进行序列比对分析,根据同源相似性程度,初步可以确定该菌种属于克雷伯氏菌属(*Klebsiella* sp.). 该菌株能够在以烟嘧磺隆为唯一氮源的固体培养基上生长,菌落呈圆型,无色透明,表面湿润,边缘光滑,革兰氏染色为阴性. 有研究表明:*Klebsiella* sp. 对于一些含氮化合物如农药类物质具有较好的降解性能,其他学者也曾分离出能够降解含氮农药的克雷伯氏菌,宋艳

宇^[20]通过摇瓶培养法,从农药厂废水排放口的污泥中富集培养分离出了 1 株氯嘧磺隆高效降解菌,经初步鉴定属于克雷伯氏菌(*Klebsiella* sp.); Wang 等^[21]从长期施有三唑磷(一种杀虫剂)的土壤中富集培养分离出了 1 株能够降解三唑磷的菌株 *Klebsiella* sp. E6,该菌种能够以三唑磷为唯一氮源生长。

2.1.2 初始 pH 和温度对菌种降解烟嘧磺隆的影响

图 1 是烟嘧磺隆在不同初始 pH 下的降解情况. 从中可以看出该菌种在初始 pH 为 6~9 的范围内对烟嘧磺隆都有较好的降解效果,但在初始 pH 为 8~9 碱性条件下的降解效果相对较差,降解速率较慢,明显低于中性和酸性条件;初始 pH 为 6~7 时降解速率较快。

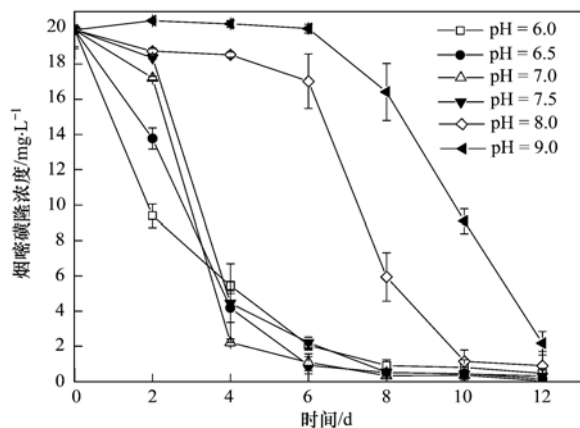


图 1 初始 pH 对烟嘧磺隆降解的影响

Fig. 1 Effect of initial pH on nicosulfuron degradation

温度主要影响细菌的生理代谢活动以及降解酶的活性,从而影响物质的降解,在初始 pH 值为 7.0 的条件下,不同温度对烟嘧磺隆降解的影响结果如图 2 所示. 从中可以看出,在 20~40℃ 的范围内,菌种对烟嘧磺隆均具有较好的降解效果,并且在 35~40℃ 之间烟嘧磺隆降解速率较快,明显高于 30℃ 和 20℃; 在 35℃ 时,经过 7 d,烟嘧磺隆基本上可以降解 97%. 因此,后续试验将温度设定在 35℃,初始 pH 为 7.

2.2 烟嘧磺隆的化学水解

烟嘧磺隆在不同 pH 水溶液中的水解试验结果如图 3 所示. 从中可以看出,烟嘧磺隆在不同 pH 下的水解存在着较大差异. 在中性和碱性条件下,烟嘧磺隆几乎不水解,随时间的延长其浓度无明显减少的趋势. 在酸性条件下,烟嘧磺隆的水解速率随酸性的增强而增加,当 pH 为 5 时,放置 12 d 后其水解率仅为 54.9%,当 pH 值降低至 4 和 3 时,烟嘧磺隆

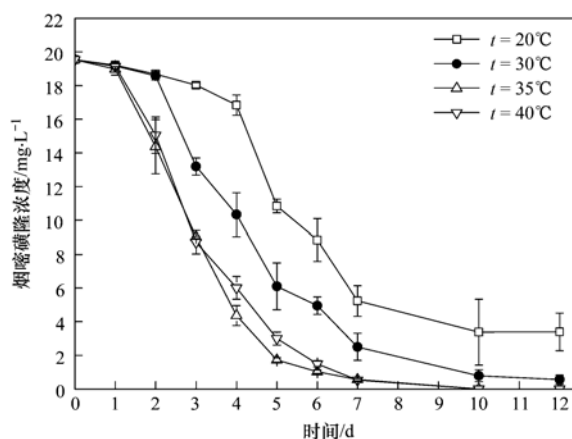


图 2 温度对烟嘧磺隆降解的影响

Fig. 2 Effect of temperature on nicosulfuron degradation

隆分别在 7 d 和 2 d 内就完全水解. 试验结果表明烟嘧磺隆在中性和碱性条件下非常稳定,不易发生水解,而在酸性条件下较易水解,且水解速率随酸性的增强而增加,这和 Sabadie^[22] 的研究结果是一致的。

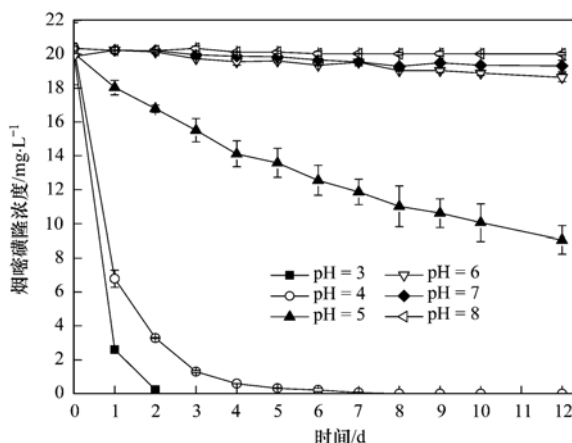


图 3 不同 pH 下烟嘧磺隆的水解

Fig. 3 Hydrolysis of nicosulfuron at different pH values

2.3 微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解

试验发现,在用葡萄糖浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的富集培养液 II 接种菌液进行降解烟嘧磺隆的过程中,随着反应的进行,培养液的 pH 值逐渐降低,降解过程中烟嘧磺隆及培养液 pH 的变化情况如图 4 所示. 从中可以看出,烟嘧磺隆降解的同时,培养液的 pH 值也由 7.0 降低至 4.0 左右,而水解试验结果表明,在 pH 为 4 的酸性条件下,烟嘧磺隆很容易水解,因此,很难判断烟嘧磺隆的降解是水解作用还是生物降解作用. 为了排除水解作用的影响,将富集培养液 II 中葡萄糖的浓度分别降低至 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,试验结果如图 5 所示. 从中可以看出,葡萄

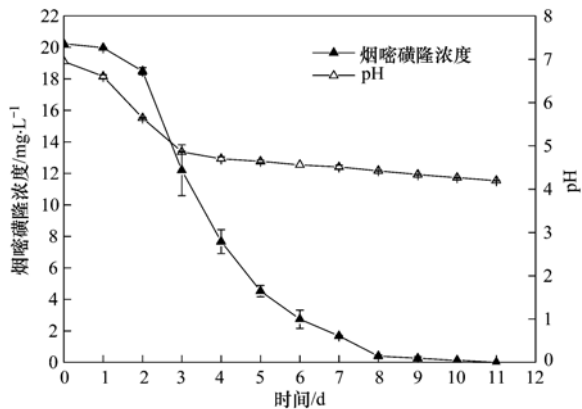


图4 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖时烟嘧磺隆的降解及 pH 的变化

Fig. 4 Degradation of nicosulfuron and changes of pH when glucose was $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

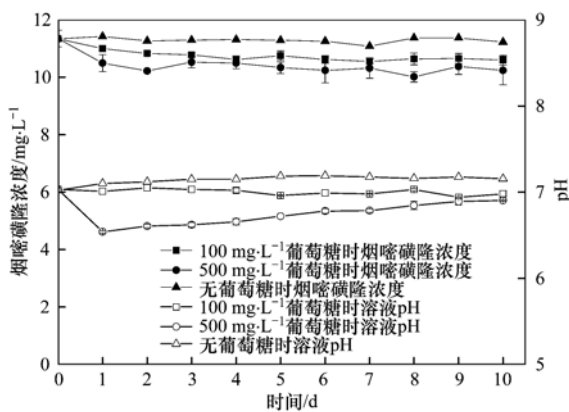


图5 降低葡萄糖浓度后烟嘧磺隆的降解及 pH 的变化

Fig. 5 Degradation of nicosulfuron and changes of pH when glucose concentration was decreased

糖浓度降低后培养液的 pH 值始终在 7.0 左右,与葡萄糖浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件相比,降低葡萄糖浓度分别为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后烟嘧磺隆的降解率仅为 6.6% 和 11.7%。

不同葡萄糖浓度试验研究表明,在较高葡萄糖浓度下,微生物代谢能够产生酸性物质,导致 pH 发生变化,从而引起烟嘧磺隆的降解;葡萄糖浓度降低时,微生物代谢产生酸性物质较少,体系的 pH 变化不大,烟嘧磺隆的降解速率降低。因此,烟嘧磺隆的降解与体系 pH 的变化有关。对于磺酰脲类除草剂的降解,有研究表明:在酸性条件下,较低的 pH 都能够加速磺酰脲类除草剂的化学水解,从而加速其降解^[23]。Wang 等^[24]对另一种磺酰脲类除草剂苯磺隆的微生物降解研究发现,分离出的菌种 *Serratia* sp. Strain BW30 对苯磺隆的降解是由于微生物代谢产生短链脂肪酸,形成土壤酸性微环境,造成苯磺隆的水解。Zhang 等^[25]从氯嘧磺隆污染土壤分离出 1

株能够降解氯嘧磺隆的微生物,研究发现:菌种 LF1 对氯嘧磺隆的降解是由于微生物代谢产酸,导致氯嘧磺隆酸性条件下水解。本试验中可初步推测烟嘧磺隆发生降解是由于微生物代谢葡萄糖产生酸性物质,在较低的 pH 下,烟嘧磺隆发生水解。

为了进一步验证烟嘧磺隆的降解是与水解相关,分别配制两组含 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 烟嘧磺隆的富集培养液 II (初始 pH 为 7),一组接种微生物,另一组不接种。两组均置于 35°C 、 $125 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床中,每天取一次样,每次取样时按照接种微生物培养时溶液 pH 下降变化规律,采用 3% 的磷酸同步调节不接种微生物溶液的 pH,并测定烟嘧磺隆的变化情况,试验结果如图 6 所示。可以看出,接种微生物时烟嘧磺隆降解较快,用酸调节 pH 时烟嘧磺隆降解稍微偏慢,这是由于用酸调节 pH 有一定的延后期,不能及时反映当时 pH 的变化情况,但是两者的降解趋势还是比较接近的,因此可以确定本试验中烟嘧磺隆的降解是微生物代谢葡萄糖产酸后,形成酸性条件下烟嘧磺隆的水解。因此,烟嘧磺隆降解的实质是微生物-化学水解联合作用下的降解。

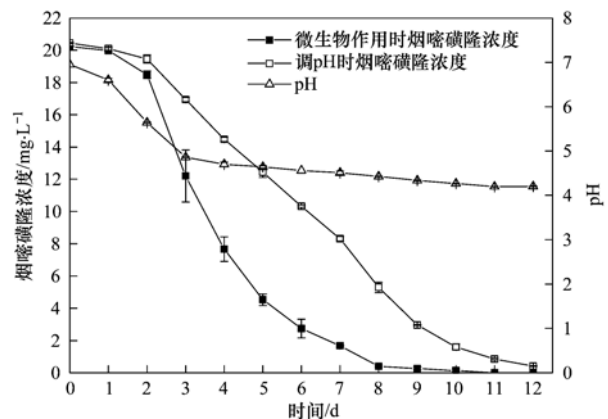


图6 用磷酸调节 pH 时烟嘧磺隆的降解

Fig. 6 Degradation of nicosulfuron when pH was adjusted by phosphoric acid

3 结论

(1) 分离出 1 株能够在葡萄糖存在时降解烟嘧磺隆的菌种,该菌种能够以烟嘧磺隆为唯一氮源生长,初步鉴定为 *Klebsiella* sp.。菌种对烟嘧磺隆降解的最佳条件为温度 35°C 、初始 pH 为中性偏酸。

(2) 烟嘧磺隆在中性和碱性条件下比较稳定,几乎不发生水解,而在酸性条件下水解较快,其水解速率随酸性的增强而增加。

(3) 烟嘧磺隆的降解是由于微生物代谢葡萄糖产生了酸性环境,pH 的降低引起烟嘧磺隆水解,菌

种对烟嘧磺隆降解的实质是微生物-化学水解联合作用下的降解。

参考文献:

- [1] Brown H M. Mode of action, crop selectivity, and soil relations of the sulfonylurea herbicides[J]. Pesticide Science, 1990, **29** (3): 263-281.
- [2] Zanardini E, Arnoldi A, Boschini G, *et al.* Degradation pathways of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl by a *Pseudomonas fluorescens* strain[J]. Annals of Microbiology, 2002, **52** (1): 25-37.
- [3] Si Y B, Wang S Q, Zhou J, *et al.* Leaching and degradation of ethametsulfuron-methyl in soil[J]. Chemosphere, 2005, **60** (5): 601-609.
- [4] Rosenbom A E, Kjær J, Olsen P. Long-term leaching of rimsulfuron degradation products through sandy agricultural soils[J]. Chemosphere, 2010, **79** (8): 830-838.
- [5] Cessna A J, Elliott J A, Bailey J. Leaching of three sulfonylurea herbicides during sprinkler irrigation [J]. Journal of Environmental Quality-Abstract, 2009, **39** (1): 365-374.
- [6] Li Y T, Zimmerman W T, Gorman M K, *et al.* Aerobic soil metabolism of metsulfuron-methyl[J]. Pesticide Science, 1999, **55** (4): 434-445.
- [7] Brusa T, Ferrari F, Bolzacchini E, *et al.* Study on the microbiological degradation of bensulfuron-methyl[J]. Annals of Microbiology, 2001, **51** (2): 189-199.
- [8] Ter Halle A, Lavieille D, Richard C. The effect of mixing two herbicides mesotrione and nicosulfuron on their photochemical reactivity on cuticular wax film[J]. Chemosphere, 2010, **79** (4): 482-487.
- [9] Benzi M, Robotti E, Gianotti V. HPLC-DAD-MSⁿ to investigate the photodegradation pathway of nicosulfuron in aqueous solution[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, **399** (4): 1705-1714.
- [10] Vulliet E, Chovelon J M, Guillard C, *et al.* Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO₂ aqueous suspension [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, **159** (1): 71-79.
- [11] Fenoll J, Hellin P, Flores P, *et al.* Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight[J]. Chemosphere, 2012, **87** (8): 954-961.
- [12] Peng X X, Huang J F, Liu C L, *et al.* Biodegradation of bensulphuron-methyl by a novel *Penicillium pinophilum* strain BP-H-02[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **213-214**: 216-221.
- [13] Gu L F, Jiang J D, Li X H, *et al.* Biodegradation of ethametsulfuron-methyl by *Pseudomonas* sp. SW4 isolated from contaminated soil [J]. Current Microbiology, 2007, **55** (5): 420-426.
- [14] Wang Y H, Du L W, Chen Y X, *et al.* Biodegradation of pyrazosulfuron-ethyl by *Acinetobacter* sp. CW17 [J]. Folia Microbiologica, 2012, **57** (2): 139-147.
- [15] Xu J, Li X S, Xu Y J, *et al.* Biodegradation of pyrazosulfuron-ethyl by three strains of bacteria isolated from contaminated soils [J]. Chemosphere, 2009, **74** (5): 682-687.
- [16] Yang Y J, Tao B, Zhang W H, *et al.* Isolation and screening of microorganisms capable of degrading nicosulfuron in water[J]. Frontiers of Agriculture in China, 2008, **2** (2): 224-228.
- [17] 张国民, 张松柏, 刘勇, 等. 一株降解烟嘧磺隆光合细菌的分离鉴定及降解特性研究[J]. 环境污染与防治, 2011, **33** (5): 18-21.
- [18] Polati S, Bottaro M, Frascarolo P, *et al.* HPLC-UV and HPLC-MSⁿ multiresidue determination of amidosulfuron, azimsulfuron, nicosulfuron, rimsulfuron, thifensulfuron methyl, tribenuron methyl and azoxystrobin in surface waters[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, **579** (2): 146-151.
- [19] Zhou Q X, Wang W D, Xiao J P. Preconcentration and determination of nicosulfuron, thifensulfuron-methyl and metsulfuron-methyl in water samples using carbon nanotubes packed cartridge in combination with high performance liquid chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, **559** (2): 200-206.
- [20] 宋艳宇. 氯嘧磺隆在大豆田的残留动态及其降解菌的特性研究[D]. 吉林: 吉林农业大学, 2006. 11-38.
- [21] Wang L H, Zhang L, Chen H L, *et al.* Isolation of a triazophos-degrading strain *Klebsiella* sp. E6 effectively utilizing triazophos as sole nitrogen source[J]. FEMS Microbiology Letters, 2005, **253** (2): 259-265.
- [22] Sabadie J. Nicosulfuron; alcoholysis, chemical hydrolysis, and degradation on various minerals[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, **50** (3): 526-531.
- [23] Braschi I, Pusino A, Gessa C, *et al.* Degradation of primisulfuron by a combination of chemical and microbiological processes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, **48** (6): 2565-2571.
- [24] Wang N X, Tang Q, Ai G M, *et al.* Biodegradation of tribenuron methyl that is mediated by microbial acidohydrolysis at cell-soil interface[J]. Chemosphere, 2012, **86** (11): 1098-1105.
- [25] Zhang X L, Zhang H W, Xu L, *et al.* Isolation and characterization of *Sporobolomyces* sp. LF1 capable of degrading chlorimuron-ethyl[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21** (9): 1253-1260.

CONTENTS

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China	GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)
Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing	YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)
Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics	ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Impact Factors of O ₃ Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin (2519)
Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing	FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)
Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors	HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)
Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles	ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)
Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment	CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)
Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities	LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)
Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery	ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)
Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring	CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)
Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao	DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)
Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River	CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)
Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)
Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient	YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)
Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom	ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)
Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir	LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)
Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification	ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)
Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland	LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)
Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i>	HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)
Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River	XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)
Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity	TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)
Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process	YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)
Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water	ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)
Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H ₂ O ₂ System	LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)
Adsorption of Cd ²⁺ Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles	ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)
Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions	JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)
Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni ²⁺ Adsorption Characteristics	ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)
Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark	WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)
Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media	ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)
Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation	WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)
Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid	CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)
Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A ² O Process	LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)
Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)
Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization	XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)
Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge	ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)
Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes	LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)
Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China	QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)
Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain	XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)
Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China	ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)
Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin	TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)
Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province	ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)
Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil	HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)
Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)
Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region	ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)
Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir	LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)
Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory	PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)
Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements	ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments	LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)
Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12	ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)
Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions	QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)
Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology	LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)
Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes	ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)
Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium	CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)
Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis	ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)
Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics	ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)
Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i>	LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)
Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906)
Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A ² O Wastewater Treatment Process	GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)
Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行