

低浓度重金属对蜡状芽孢杆菌复合菌降解 BDE209 性能的影响

王婷¹, 尹华^{1*}, 彭辉², 叶锦韶¹, 何宝燕¹, 秦华明¹, 张娜¹

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510632; 2. 暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 针对电子废弃物引起的重金属及多溴联苯醚(PBDEs)复合污染问题, 采用 GC-MS、ICP、紫外扫描、红外光谱等分析方法, 研究了蜡状芽孢杆菌(XPB、XPC)复合菌对十溴联苯醚(BDE209)的好氧脱溴降解性能及低浓度重金属对其降解特性的影响。结果表明, 复合菌对 BDE209 有良好的脱溴性能, 能将其降解为酚类有机物, 反应 1 d 时其最高脱溴量可达 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 脱溴率至少为 14.16%。低浓度重金属的存在虽减缓 BDE209 的降解速率, 但依然能保持良好的降解效果, 脱溴率仍至少达 13.92%。复合菌降解 BDE209 和吸附重金属的过程主要与羟基、酰胺基团和 C—H 键有关。单一降解 BDE209 过程中, 复合菌大量释放 K^+ 和 Na^+ , 最高释放量分别为 148.867 和 $225.835 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。复合菌在降解 BDE209 并吸附重金属的过程中, 也存在 K^+ 和 Na^+ 的大量释放现象, 且释放量高于单一的降解过程, 最高释放量分别为 156.482 和 $261.217 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。菌体降解 BDE209 的同时, 对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附率最高值分别为 89.47%、72.22%、39.83%。

关键词: 蜡状芽孢杆菌; BDE209; 生物降解; 生物吸附

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1967-06

Effects of Low Concentration Heavy Metals on Biodegradation of BDE209 by *Bacillus cereus*

WANG Ting¹, YIN Hua¹, PENG Hui², YE Jin-shao¹, HE Bao-yan¹, QIN Hua-ming¹, ZHANG Na¹

(1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: In view of joint contamination of heavy metals and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) caused by electronic-wastes, analysis measures of GC-MS, ICP, UV scanning, FTIR, SEM, etc. were used to research on the debromination of deca-brominated diphenyl ethers (BDE209) and biodegradation capability under aerobic condition by combined *Bacillus cereus* XPB and XPC, and the effects of low concentrations of heavy metals on the biodegradation of BDE209 were also studied. The experimental results showed that combined *Bacillus cereus* efficiently debrominated and degraded BDE209 to hydroxybenzenes, and the highest debromination capability of $1.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with the efficiency of 14.16% at least was achieved after 1 d reaction. Although biodegradation process was delayed at presence of low concentrations of heavy metals, satisfying degradation effect was still achieved with debromination efficiency of not less than 13.92%. Hydroxy, aminoacyl, and alkyl were confirmed to be the key functional groups for combined *Bacillus cereus* to biodegrade BDE209 and adsorb heavy metals. Obvious release of K^+ and Na^+ was observed and the release quantity rose up from $148.867 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ and $225.835 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively, when only biodegradation was involved, to $156.482 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ and $261.217 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ individually when biodegradation and biosorption acted simultaneously. During the process of BDE209 biodegradation, the highest adsorption rates for Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cu^{2+} by combined *Bacillus cereus* were 89.47%, 72.22% and 39.83% respectively.

Key words: *Bacillus cereus*; deca-brominated diphenyl ethers (BDE209); biodegradation; biosorption

作为阻燃剂主要成分的多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs), 目前已成为一类受各国政府、国际间环保组织和民众高度关注的新的全球性持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs)。欧盟已规定自 2006 年 7 月起在电子电器产品中禁用五溴联苯醚和八溴联苯醚^[1,2]。重金属污染亦是当前国际上普遍关注的一类公害问题, 它主要来源于选矿、冶金、电镀、石油、化工等行业。排放到环境中的重金属对受纳水体、土壤、大气及生物体等造成了严重的污染与危害。重金属与

POPs 一旦形成复合污染, 将导致环境污染状况的复杂化, 也增加污染治理的难度。目前这种复合污染正呈快速增长趋势, 其中电子废弃物引起的重金属和 PBDEs 复合污染已引起了人们的极大关注。现今, 国内外对于重金属污染治理的研究已具一定基础, 而对于 PBDEs 的研究仍较薄弱。已有研究证实, 还原

收稿日期: 2007-07-15; 修订日期: 2007-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50578070, 50278040)

作者简介: 王婷 (1982 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: arengege@21cn.com

* 通讯联系人, E-mail: ohjgc@jnu.edu.cn

性的脱溴作用为多溴联苯醚降解途径的关键环节,相关研究中所采用的降解 PBDEs 的方法包括紫外光照射^[3~5]、日光照射^[6]、高压热液处理^[7]、铁粉还原^[8]、厌氧微生物降解^[9,10]等。经处理,高溴的 PBDEs 各取代位上的溴元素可被逐步脱除,生成各种低溴的 PBDEs 产物。然而,上述方法不适合重金属共存时 PBDEs 的处理。基于微生物技术在分别处理重金属及 POPs 方面所展现出来的独有的优势,筛选好氧条件下能同时吸附重金属和降解 PBDEs 的特性菌株,并探讨其降解、吸附交互作用,对 PBDEs-重金属复合污染的生物修复具有重要意义。

本研究以 2 株蜡状芽胞杆菌构成的复合菌为实验菌株,利用紫外吸收光谱、气相色谱-质谱、红外光谱、电感耦合等离子发射光谱等多种分析手段,探讨了复合菌好氧降解十溴联苯醚(BDE209)的途径及性能,考察了低浓度重金属对其降解性能的影响,以期 PBDEs-重金属复合污染的生物修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 菌株及其培养

实验菌种为 2 株蜡状芽胞杆菌 XPB 和 XPC,分别为吸附重金属 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的菌株,均能一定程度地降解 BDE209,由本实验室筛选、驯化得到。

培养基成分:牛肉膏 3 g,蛋白胨 10 g,NaCl 5 g,蒸馏水 1 000 mL,pH 7.2~7.4。

从斜面培养基上挑取 1 环蜡状芽胞杆菌于装有 100 mL 液态培养基的 250 mL 锥形瓶中,摇床振荡培养(37℃,180 $r\cdot min^{-1}$),菌株 XPB 扩大培养 12 h,菌株 XPC 扩大培养 8 h。将扩大培养后的菌液在 4 000 $r\cdot min^{-1}$ 下离心 10 min,收集菌体,用滤纸吸收多余水分。

1.2 试剂及仪器

BDE209 储备液:甲苯溶解分析纯 BDE209 (Aldrich,98%),配制成 $1.0 g\cdot L^{-1}$ 的储备液,4℃ 保存待用。

重金属混合溶液:去离子水及分析纯 $Pb(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ 配制低浓度的重金属混合溶液,其中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的浓度分别为 0.741、4.744、1.833 $mg\cdot L^{-1}$,均低于《中华人民共和国污水综合排放标准》三级标准值(Pb :1.0 $mg\cdot L^{-1}$, Zn :5.0 $mg\cdot L^{-1}$, Cu :2.0 $mg\cdot L^{-1}$)^[11]。

10 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 水溶液,0.5 $mol\cdot L^{-1}$ HCl 水溶液。

色谱纯正己烷,色谱纯二氯甲烷。

主要实验仪器及器皿:低速离心机(TDL-5,上海安亭科学仪器厂),高速冷冻离心机(KDL-160HR,合肥科大创新股份有限公司中佳分公司),电感耦合等离子发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer Optima 2000DC,Perkin Elmer,德国),分光光度计(HACH DR/890 Colorimeter,美国),超声波细胞粉碎机(JY92-II,上海新芝生物技术研究),紫外可见分光光度计(Spectrumlab 54,上海棱光技术有限公司),傅立叶变换红外光谱仪(BRUKER EQUINOX 55,德国),旋转蒸发仪(RE2000,上海亚荣生化仪器厂),气相色谱-质谱联用仪(Model 2010-Model QP2010,Shimadzu,日本)等。所有玻璃器皿均于 5% 硝酸溶液中浸泡过夜,去离子水清洗并高温烘干后密封保存待用;GC-MS 分析用器皿均经重铬酸钾硫酸洗液浸泡过夜,高纯水冲洗,于马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h 后,密封保存待用。

1.3 实验方法

A 组:往 100 mL 高纯水中投加一定量 BDE209 储备液,使其含量为 $10 mg\cdot L^{-1}$ 。称取扩大富集培养后的 XPB 和 XPC 菌体各 0.25 g(含水率 58%),共同投入锥形瓶中。将锥形瓶置于摇床上振荡(37℃,180 $r\cdot min^{-1}$),振荡时间分别为 1、2、3、4、5 d。

B 组:在 100 mL 重金属混合溶液中投加与 A 组等量的 BDE209 储备液及菌体,相同条件下振荡 1~5 d。

振荡结束后将混合溶液冷冻离心(4℃,10 000 $r\cdot min^{-1}$,10 min),分离菌体及上清液。

1.4 分析方法

1.4.1 上清液分析

(1)HACH DR/890 Colorimeter 测定总溴含量 基于 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法,采用 HACH DR/890 Colorimeter 分光光度计测定总溴。

(2)紫外吸收光谱法(Spectrumlab 54)测定总酚含量 苯酚吸收光谱曲线的绘制以及测量波长的选择方法:吸取苯酚标准溶液($0.250 g\cdot L^{-1}$)2 份,均稀释至 $20 mg\cdot L^{-1}$;其中一管加入 1 滴 $10 mol\cdot L^{-1}$ NaOH 水溶液,另一管中加入 1 滴 $0.5 mol\cdot L^{-1}$ HCl 水溶液,混匀;以酸化水样作空白对照,碱化水样作测定样,取狭缝宽度为 2.05 nm,用 1 cm 石英比色皿,在 220~350 nm 范围内,每隔 1 nm 测定 1 次吸光度,以波长为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制吸收光谱曲线,选择测量波长。在选定的工作波长处,同样以酸化标样做空白,碱化标样作测定样,测

定苯酚标准溶液的吸光度值,绘制标准曲线.同法测定样品的吸光度,然后在标准曲线上查出对应的苯酚含量^[12].

(3) 上清液 GC-MS 分析 萃取方法:取 10 mL 上清液,用 40 mL 正己烷:二氯甲烷为 1:1(体积比)的萃取液分 2 次萃取,之后过无水硫酸钠小柱,再将萃取液旋转蒸发至小体积,加入 10 mL 正己烷进行溶剂转换,再旋转蒸发至 1 mL 左右,转入样品瓶,柔和 N₂ 吹至 1 mL. GC-MS 分析条件:负化学电离源(200℃),CP-Sil 13 CB 色谱柱(12.5 m, Varian),程序升温(从 110℃ 以 8℃·min⁻¹ 升至 300℃,保持 20 min),界面温度 280℃,柱流速 1.5 mL·min⁻¹,无分流进样,外标法定量.

(4) 傅立叶变换红外光谱分析上清液溶质 上清液烘干至恒重后,取适量残余溶质与少量 KBr 粉末混合,研磨、压片,于 400~4 000 cm⁻¹ 波数范围内检测.

(5) ICP-OES 测定 Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺ 的含量

1.4.2 菌体傅立叶变换红外光谱分析

将反应后的菌体超声波破碎细胞壁,再烘干至恒重,加少量 KBr 粉末混合,研磨、压片,于 400~4 000 cm⁻¹ 波数范围内检测.

2 结果与讨论

2.1 总溴含量变化

上清液中总溴含量随时间变化情况如图 1 所示.空白实验(未投加复合菌,BDE209 含量相同)中,最高总溴含量仅为 0.02 mg·L⁻¹.单一降解实验(A 组)显示,1 d 的反应时间即可使体系达到最高的脱溴量(1.18 mg·L⁻¹),随着降解时间的延续,混合溶液中的总溴含量在整体上有所下降.降解反应前 3 d,单一降解实验上清液的总溴含量高于降解和吸附复合实验(B 组)上清液的总溴含量,反应 4 d 时,复合实验上清液的总溴浓度达到最高(1.16 mg·L⁻¹),且高于单一降解实验,之后迅速下降.对比溶液中初始 BDE209 含量,暂且不考虑菌体的吸附或吸收作用,计算从 BDE209 上脱除下来的各种形态的溴元素,A 组实验中,蜡状芽孢杆菌复合菌的脱溴率至少为 14.16%,而 B 组实验中脱溴率至少达到 13.92%.可见,BDE209 分子中溴元素的脱除是由蜡状芽孢杆菌复合菌引起,且该复合菌具有高效的脱溴能力.

在菌体含水率较高(83%),降解时间延长至 7 d

时,相同实验方法及条件的对照实验结果显示,复合菌的生物量很大程度上影响其脱溴能力,单一降解实验的最高脱溴量仅为 0.22 mg·L⁻¹,同时降解及吸附实验的最高脱溴量则为 0.18 mg·L⁻¹,脱溴量降低了 80% 以上.

图 1 还显示,当低浓度的重金属同时存在时(B 组),上清液中总溴含量发生较大波动,推测这是由于生物吸附作用引起其它金属阳离子(钾、钙、钠、镁离子等)的释放,导致体系中离子组分更为复杂,多种离子的相互作用以及在菌体上的吸附-解吸平衡,使得上清液中的总溴含量不甚稳定,但总体脱溴效果较好.反应过程中,从 BDE209 上脱除下来的溴元素有可能以各种形态与体系中的金属阳离子和菌体发生作用:与菌体表面活性位点的结合、与金属离子的结合、进入菌体内部,从而导致上清液中总溴含量的波动,随着反应的进行,体系中的溴元素趋于与菌体结合或生成沉淀并从水相中去除.

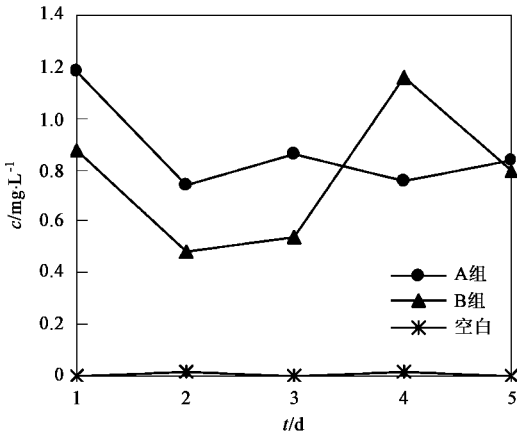


图 1 上清液中总溴含量

Fig.1 Content of total bromine in supernatant liquor

2.2 总酚含量变化

图 2 及图 3 为苯酚吸收光谱曲线以及苯酚标准曲线.选择 235 nm 为总酚的测定波长.

各时间点测得 A、B 2 组上清液中的总酚含量如图 4 所示.蜡状芽孢杆菌复合菌在单一降解 BDE209 的过程中(A 组),有大量的酚类物质生成.降解的第 1 d,总酚含量缓慢增加,2 d 时测得总酚浓度为 1.466 mg·L⁻¹,反应第 3 d 总酚含量的增加极为迅速,3 d 时测得总酚的最高含量为 8.566 mg·L⁻¹,之后酚类物质含量逐渐减少,5 d 后降至 0.642 mg·L⁻¹.当有重金属存在时(B 组),上清液中的总酚含量缓慢上升,最后增至 2.012 mg·L⁻¹.

单一降解实验的上清液中总酚的含量随着降解

时间的延长,发生明显变化,当脱溴量于 1 d 时达到最高值后,总酚的含量于第 3 d 迅速达到最高值,说明 BDE209 脱溴后进一步降解产生酚类物质,而总酚含量于第 4 d 下降最快,表明其可以被继续降解为其他化合物,也有可能被菌体吸附或吸收,或者与体系中的其他物质发生反应且从液相中去除.酚类物质的产生,易于进一步的生物降解.已有研究证实了蜡状芽胞杆菌降解苯酚的特性及途径,并检测到较高的邻苯二酚 2,3-双加氧酶活性,表明蜡状芽胞杆菌是通过间位裂解途径将邻苯二酚间位开环裂解的,该菌产生的苯酚羟化酶、邻苯二酚 2,3-双加氧酶均为胞内酶,且主要定位于细胞膜上^[13].重金属的存在显著降低了酚类物质的产生量和产生速率,这可能是由于生物吸附作用以及重金属的转运消耗细胞能量,并诱导产生不同的活性酶,从而降低了复合菌降解有机物的活性.

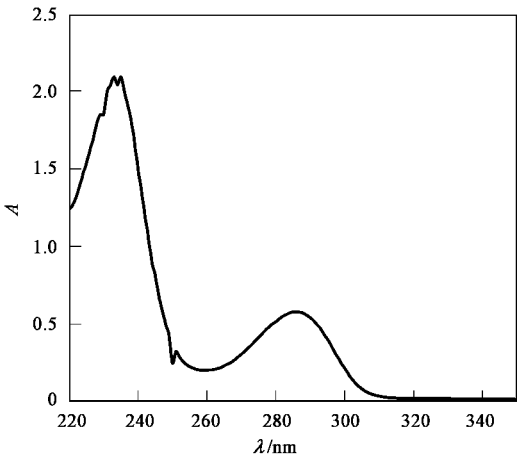


图 2 苯酚吸收光谱曲线
Fig.2 Absorbance curve of phenol

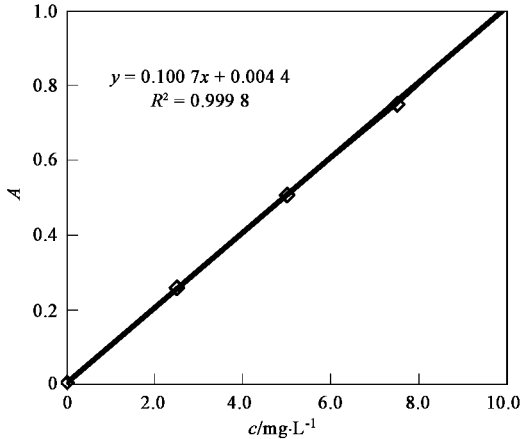


图 3 苯酚标准曲线
Fig.3 Standard curve of phenol

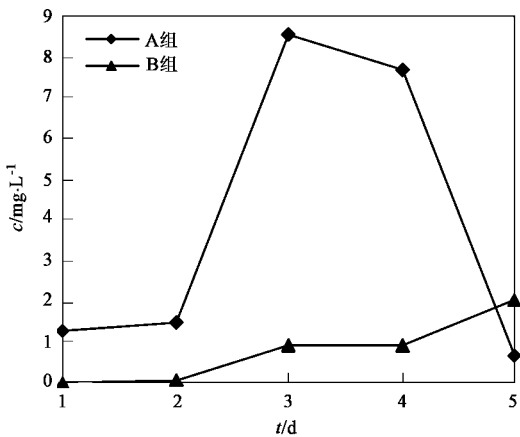


图 4 上清液中总酚含量
Fig.4 Content of total phenol in supernatant liquor

2.3 GC-MS 分析

图 5 为降解 1 d 时上清液中 PBDEs 的总离子流色谱图. 18.5、25.8、26.5 min 时分别出现 BDE153、BDE206、BDE209 的峰,但含量甚微,定量计算得 BDE206 和 BDE209 的浓度仅为 62.4 和 720.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,BDE153 的含量相对于标准品极低,无法准确定量.未检测到其它多溴联苯醚化合物.可见,该复合菌能较为快速地去除 BDE209,上清液中也不会残留危害性更强的低溴代联苯醚.复合菌对 BDE209 的降解具有一定的安全性.

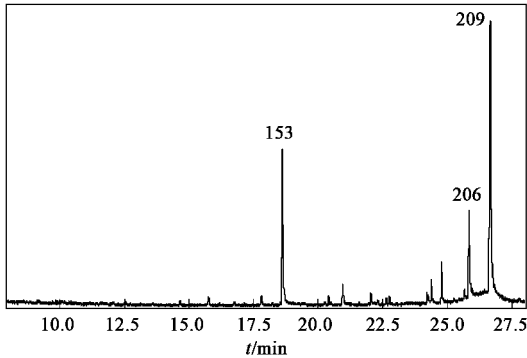


图 5 降解 1 d 总离子流色谱图
Fig.5 TIC after 1 day's degradation

2.4 傅立叶变换红外光谱分析

反应 3d 后菌体及上清液溶质的红外光谱图见图 6.“A-J”表示 A 组实验的破碎菌体,“A-Y”表示 A 组实验的上清液溶质,“B-J”为 B 组实验的破碎菌体,“B-Y”为 B 组实验的上清液溶质.

菌体对 BDE209 降解的同时对重金属有吸附作用,A、B 2 组实验后,复合菌红外光谱峰形基本一

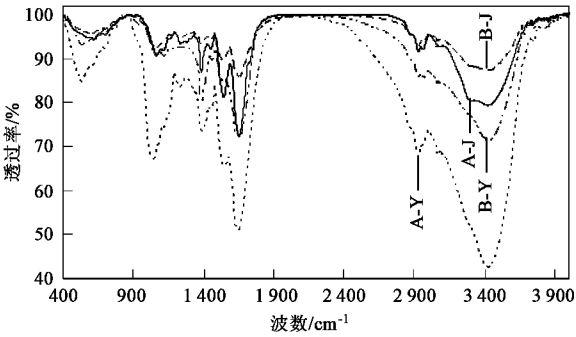


图 6 反应 3 d 菌体及上清液溶质的红外光谱图
Fig.6 IR spectra of strain and solute after 3 days' reaction

致,胞内外物质的峰形也基本一致.反应后的菌体与反应前的原始菌体红外光谱图对照未出现明显的新吸收峰.说明复合菌的降解作用和吸附作用并不会破坏细胞本身的结构,也不会引起胞外分泌物以及胞内物质组成的明显差别.对于图谱中主要的吸收峰:3 423.03、2 927.41、1 646.91、1 546.63、1 394.28、1 058.73 cm^{-1} ,4 条曲线均出现了不同程度的位移,可见复合菌降解 BDE209 和吸附重金属的作用引起了菌体内外各种物质的参与.解读红外图谱可知,3 423.03 cm^{-1} 的强峰为缔合 O—H 的伸缩振动峰,2 927.41 cm^{-1} 为 C—H 不对称伸缩振动峰;1 646.91 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 I 带,是 C—O 的伸缩振动,1 546.63 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 II 带,是 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动,这 2 个峰也是蛋白质的特征谱带;1 394.28 cm^{-1} 为 C—H 的变形振动;1 058.73 cm^{-1} 为糖类的 C—H 的伸缩振动,可能含 P—O—C 伸缩振动的贡献^[14~17].复合菌发生降解和吸附作用后,上述位置的谱带在波数上发生不同程度的位移.说明复合菌降解 BDE209 和吸附重金属的过程主要与羟基、酰胺基团和 C—H 键有关.

2.5 金属离子的吸附量及释放量

A 组实验上清液中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 的释放量见图 7.B 组实验上清液中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量及 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 的释放量见图 8.

蜡状芽孢杆菌复合菌在单一降解 BDE209 的过程中(A 组),释放了大量的 K^{+} 和 Na^{+} ,最高释放量分别为 148.867、225.835 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$.复合菌在降解 BDE209 并吸附重金属的过程中(B 组),也存在 K^{+} 和 Na^{+} 的大量释放现象且释放量高于 A 组,2 种金属离子的最高释放量分别为 156.482 和 261.217 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$.

B 组实验中,蜡状芽孢杆菌复合菌对重金属

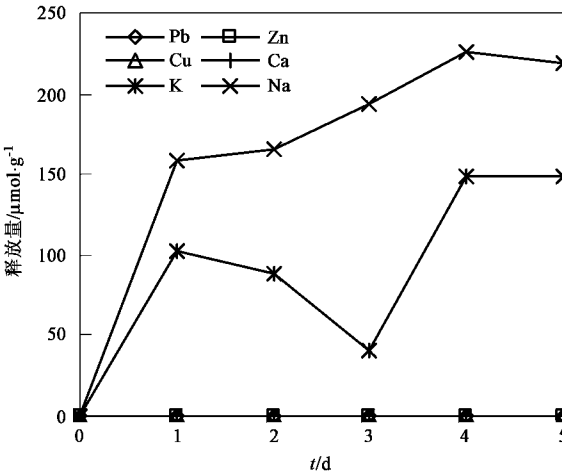


图 7 A 组金属离子释放量
Fig.7 Release quantity of metal ions in experiment A

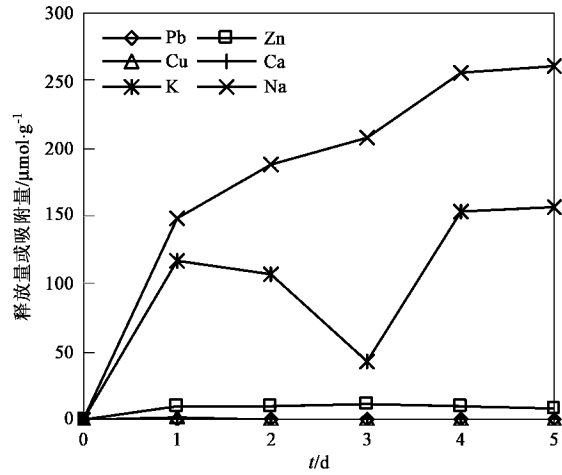


图 8 B 组金属离子吸附/释放量
Fig.8 Adsorption/release quantity of metal ions in experiment B

Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附率均于第 1 d 达到最高值,分别为 89.47%、72.22%、39.83%.1 d 后,复合菌对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附效果略有下降,但保持相对稳定,5 d 后吸附率仍可保持在 78.68% 和 61.70%.而复合菌对 Cu^{2+} 的吸附率则持续下降,最终降至 2.81%.

空白实验结果表明,复合菌体在高纯水中, K^{+} 、 Na^{+} 的释放量明显低于降解实验,证明体系中大量的 K^{+} 、 Na^{+} 是由复合菌降解 BDE209 所引起.由此推测,BDE209 及其降解产物有可能吸附到细胞壁外或吸收到细胞体内,与各种活性基团相结合或反应,从而使基团上原有的 K^{+} 、 Na^{+} 释放到外界环境中.重金属的加入明显增加了 K^{+} 、 Na^{+} 的释放量,这是生物吸附作用的离子交换机理所致.另外,A、B 2 组实验中, K^{+} 的释放量在第 3 d 时均发生明显的下降,这

是由于 K^+ 在细胞内外的运输方式与 Na^+ 相异,当细胞过快释放 Na^+ 、 K^+ ,引起细胞内外渗透压的不平衡时,细胞又选择重新吸附部分 K^+ 进入细胞内,以缓冲渗透压失衡,之后再释放出来,从而出现 K^+ 释放量的回升现象。

3 结论

(1) 蜡状芽孢杆菌复合菌具有高效的脱溴能力,1 d 的反应时间即可使体系达到最高的脱溴量 ($1.18\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),脱溴率至少为 14.16%,而降解作用和吸附作用同时进行脱溴率也至少达到 13.92%。复合菌的生物量很大程度上影响其脱溴能力,当生物量减少 30%,脱溴量降低了 80% 以上。单一降解 BDE209 的过程中,有大量的酚类物质生成,上清液中总酚含量最高为 $8.566\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。重金属的存在明显抑制酚类物质的产生。上清液中的降解产物不含有危害性更强的低溴代联苯醚,可见该复合菌对 BDE209 的降解具有一定的安全性。

(2) 傅立叶变换红外光谱分析表明,复合菌降解 BDE209 和吸附重金属的过程与羟基、酰胺基团和 C—H 键有关。2 种作用同时发生时,并不会破坏细胞本身的结构,也不会引起胞外分泌物以及胞内主要官能团的明显改变。

(3) 单一降解 BDE209 的过程中,复合菌大量释放 K^+ 和 Na^+ ,最高释放量分别为 148.867 和 $225.835\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。复合菌在降解 BDE209 并吸附重金属的过程中,也存在 K^+ 和 Na^+ 的大量释放现象,且释放量高于单一的降解过程,最高释放量分别为 156.482 和 $261.217\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。菌体降解 BDE209 的同时,对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附率最高值分别为 89.47%、72.22%、39.83%。复合菌对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附效果保持相对稳定,5 d 后吸附率仍可保持在 78.68% 和 61.70%;而复合菌对 Cu^{2+} 的吸附率则持续下降,最终降至 2.81%。

致谢:感谢中国科学院广州地球化学研究所麦碧嫻研究员和陈社军博士为本实验的有机物分析所提供的指导与帮助!

参考文献:

[1] Rahman F, Langford H K, Scrimshaw D M, *et al.* Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, **275**(1-3): 1-17.

[2] 刘汉霞,张庆华,江桂斌,等.多溴联苯醚及其环境问题[J].化学进展,2005, **17**(3): 554-562.

[3] Sanchez P L, Llompart M, Lores M, *et al.* Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five polybrominated diphenyl ethers using photo solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1071**(1-2): 85-92.

[4] Eriksson J, Green N, Marsh G, *et al.* Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(11): 3119-3125.

[5] Raynea S, Wan P, Ikonomou M. Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE153) [J]. *Environment International*, 2006, **32**(5): 575-585.

[6] Bezares C J, Jafvert T C, Hua I. Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: products and quantum yield [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(15): 4149-4156.

[7] Nose K, Hashimoto S, Takahashi S, *et al.* Degradation pathways of decabromodiphenyl ether during hydrothermal treatment [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(1): 120-125.

[8] Keum Y S, Li X Q. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zerovalent iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(7): 2281-2286.

[9] Raynea S, Ikonomou G M, Whale D M. Anaerobic microbial and photochemical degradation of 4,4'-dibromodiphenyl ether[J]. *Water Research*, 2003, **37**(3): 551-560.

[10] He J Z, Robrock R K, Alvarez C L. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(14): 4429-4434.

[11] 国家环境保护总局. GB 8978-1996 污水综合排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.

[12] 黄君礼. 水分析化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997. 333-335.

[13] 李淑彬,陈振军,丘李莉,等. 蜡状芽孢杆菌菌株 Jp2A 的分离鉴定及其降解苯酚特性[J]. *应用生态学报*, 2006, **17**(5): 920-924.

[14] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1993. 63-84.

[15] 卢涌泉,邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989. 11-254.

[16] 许旭萍,沈雪贤,陈宏靖. 球衣菌吸附重金属 Hg^{2+} 的理化条件及其机理研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(3): 453-458.

[17] 张迎明,尹华,叶锦韶,等. 基因工程菌 *E. coli* BL21-NiCoT 吸附镍的性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2006, **28**(12): 895-898.

[18] Tsezos M, Remoudaki E, Angelatou V. A systematic study on equilibrium and kinetics of biosorptive accumulation. The case of Ag and Ni [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1995, **35**(1-3): 129-153.