

方齐乐 陈宝梁. 2011. 高氯酸盐污染土壤及地下水的植物-微生物修复研究进展[J]. 环境科学学报, 31(8): 1569-1579

Fang Q L, Chen B L. 2011. A review of phyto-microbial remediation of perchlorate-contaminated soil and groundwater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(8): 1569-1579

高氯酸盐污染土壤及地下水的植物-微生物修复研究进展

方齐乐 陈宝梁*

浙江大学环境科学系 杭州 310058

收稿日期: 2011-01-05 修回日期: 2011-04-09 录用日期: 2011-04-29

摘要: 高氯酸盐(ClO_4^-)是一种新兴的持久性污染物,其环境污染问题引起了高度关注.由于人为和自然来源造成土壤及地下水大范围 ClO_4^- 污染,控制与修复 ClO_4^- 污染环境成为新的研究热点.其中植物和微生物修复最具应用前景,但我国相关研究甚少.本文总结了 ClO_4^- 污染土壤及地下水植物修复的作用机制及影响因素,包括植物吸收积累、植物体内降解、植物根际降解;并从根际微生物降解途径、外源添加物和环境影响条件等3个方面,重点评述了根际降解中植物-微生物的联合作用,以期为我国开展植物-微生物联合修复 ClO_4^- 污染土壤及地下水的研究提供参考.

关键词: 高氯酸盐; 植物修复; 微生物修复; 土壤; 地下水

文章编号: 0253-2468(2011)08-1569-11 中图分类号: X171 文献标识码: A

A review of phyto-microbial remediation of perchlorate-contaminated soil and groundwater

FANG Qile, CHEN Baoliang*

Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058

Received 5 January 2011; received in revised form 9 April 2011; accepted 29 April 2011

Abstract: Perchlorate (ClO_4^-) is a new emerging persistent pollutant, and its related environmental problems cause a great concern. Originated from many anthropogenic and natural sources, ClO_4^- is widespread in soil and groundwater environments. Control and restoration of ClO_4^- -contaminated environments become a new research focus. Phyto-microbial remediation is the most promising technology to abate ClO_4^- pollution, but few studies were reported in China. This paper reviews phyto-microbial remediation of ClO_4^- -contaminated soil and groundwater and its influential factors. The phytoremediation mechanism for ClO_4^- is illustrated in terms of phytoextraction, phytodegradation, and rhizodegradation. To elucidate the combined effect of phyto-microbial remediation, plant rhizodegradation is discussed on microbial metabolic pathway, the effects of exogenous additives and environmental conditions. The research trends and currently existing problems are prospected.

Keywords: perchlorate; phytoremediation; microbial-remediation; soil; groundwater

1 引言 (Introduction)

高氯酸盐(ClO_4^-)是一种新兴的持久性有毒污染物,其环境污染问题已成为研究热点. ClO_4^- 离子半径与碘离子(I^-)非常接近,从而抑制甲状腺吸收 I^- ,干扰其正常功能,引起一系列成年人代谢和胎儿、婴儿不正常发育等问题,严重时致脑瘫(Kirk,

2006; Leung *et al.*, 2010). ClO_4^- 广泛应用于动能助推器或火箭固体燃料以及制革、冶炼、染料、烟火、电镀等行业.人为源是高氯酸盐的主要污染来源,尤其是航天航空、军事和工业排放(Duncan *et al.*, 2005).自然源为大气(光)化学反应作用形成的 ClO_4^- (Michalski *et al.*, 2004; Jackson *et al.*, 2010; Rao *et al.*, 2010).作为传统的烟火制造和消费国,为符合政府52号文明令,我国不少厂家用

基金项目: 国家高科技研究发展计划重点项目(No. 2007AA061101)

Supported by the National Hi-Tech Research and Development Program of China (No. 2007AA061101)

作者简介: 方齐乐(1987—),女, E-mail: fangqile3@sina.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: blchen@zju.edu.cn

Biography: FANG Qile (1987—), female, E-mail: fangqile3@sina.com; * Corresponding author, E-mail: blchen@zju.edu.cn

KClO_4 替代 KClO_3 来配置烟火(钱新明等, 2008). 因此, 我国存在广泛的高氯酸盐污染源, 急需开展 ClO_4^- 污染环境问题的研究.

美国最早开展高氯酸盐污染问题研究, 1998 年美国 EPA 把 ClO_4^- 添加到饮用水候选污染物名单中, 随后掀起了研究高氯酸盐的热潮. 在 Nature 子刊 (Coates and Achenbach, 2004)、Science (Stokstad, 2005a; 2005b)、美国科学院院刊 PNAS (Capuco *et al.*, 2005) 和美国分析化学 (Richardson, 2003, 2007, 2009; Richardson and Terbes, 2005) 等刊物上都先后报道或综述了高氯酸盐的毒理效应和环境污染问题. 最新美国 EPA 推荐的高氯酸盐口服摄入安全剂量为 $0.0007 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ (US EPA, 2008). 在加拿大、日本、韩国、印度、中国等国家的水体(饮用水)、土壤、植物、食品(牛奶、蔬菜和水果等)、体液(母乳、唾液和尿液)等介质中均测得不同浓度水平的 ClO_4^- (Backus *et al.*, 2005; Kosaka *et al.*, 2007; Quinones *et al.*, 2007; Dasgupta *et al.*, 2008; Kannan *et al.*, 2009; FDA, 2009; Wu *et al.*, 2010). 早期测定地下水中 ClO_4^- 浓度都集中在受人为污染的地区, 其浓度可达几百甚至上千 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 如内华达州 Henderson 地下水中 ClO_4^- 浓度高达 $3700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Coates and Achenbach, 2004), 已证实地下水中普遍存在低浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 ClO_4^- 污染问题(源自大气化学反应, Parker *et al.*, 2008; Jackson *et al.*, 2010). 初步调查显示, 我国 13 个省份水样中地下水 ClO_4^- 平均浓度最高, 达 $3.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Wu *et al.*, 2010). 土壤中高氯酸盐浓度水平调查还不普遍, 通常在研究动植物体积累 ClO_4^- 的程度与土壤污染水平之间关系时才有所涉及, 检出的浓度水平在几十到几百 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Smith *et al.*, 2004), 美国德州 MacGregor 地区土壤中 ClO_4^- 浓度高达 $23 \sim 1.8 \times 10^6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Logan, 2001). 为保障农产品和饮用水安全、人体健康, 急需开展土壤和地下水中 ClO_4^- 污染的控制和修复研究与实践.

尽管 ClO_4^- 的中间有一个 +7 价的氯原子, 但它处在四面体的正中心, 不易与其他物质发生还原反应; 且电荷密度低, 对阳离子亲和力弱; 加之在大多数土壤和矿物质上的吸附能力弱 (Urbansky and Brown, 2003); 故环境中 ClO_4^- 具有强稳定性、高溶解性、非挥发性和快迁移性等特点. 水中 ClO_4^- 的处理方法涉及离子交换、吸附、化学还原、电化学还

原、膜过滤、电渗析等物理化学方法, 但因其非选择性、活性位点易饱和、甚至还需后续处理, 处理费用较高(张云霞等, 2007; 张可佳等, 2008), 难以有效控制和修复 ClO_4^- 污染环境(面源). 而植物-微生物修复具有环境扰动小、费用低、无二次污染等特点, 适合于处理地面水、地下水和土壤等介质中较大范围不同浓度的 ClO_4^- 污染. 我国对 ClO_4^- 污染问题的研究则刚刚起步, 已发表的综述文章多为分析方法、环境行为与生态毒理、水体(饮用水)污染控制和修复技术等方面的(高乃云等, 2003; 蔡亚岐等, 2006; 蔡贤雷等, 2008; 陈桂葵等, 2008; 孙剑辉等, 2008); 而对污染土壤及地下水的植物-微生物修复尚未见相关研究和详细综述.

植物修复是植物利用太阳光和 CO_2 作为能源与碳源、以植物蒸腾作用作为“泵”、植物吸收积累转化和根际微生物降解为“处理场”的天然的、绿色的“泵抽-处理法”. 植物修复机制一般包括根际过滤、植物转化、植物蒸发、植物固定以及根际降解. 鉴于 ClO_4^- 的理化特性, 其植物修复只包括植物吸收积累、植物降解和根际降解, 如图 1 所示; 主要过程涉及: ①在蒸腾流的牵引下土壤及地下水中的 ClO_4^- 通过植物木质部导管吸收进入植物体内, 并积累在植物地上部分; ②同时积累在植物体内的 ClO_4^- 经酶催化, 发生植物降解; ③ ClO_4^- 在植物根际发生微生物降解, 彻底降解为 Cl^- ; ④积累在叶片中的 ClO_4^- 随落叶又回到土壤, 再次参与根际降解或植物

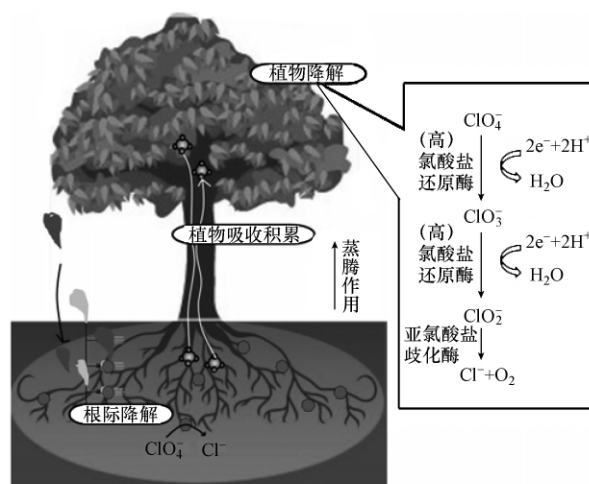


图 1 ClO_4^- 污染土壤及地下水的植物修复示意图(其中植物降解机制引自 Aken 和 Schnoor, 2002)

Fig. 1 Phytoremediation of perchlorate-contaminated soil and groundwater (Phyto-degradation pathways cited from Aken and Schnoor, 2002)

吸收等过程.下文从植物吸收积累、植物降解和根际降解3个方面总结植物修复研究进展,详细评述根际降解在植物-微生物联合修复中的作用及影响因素.

2 植物吸收积累(Plant uptake and accumulation)

ClO_4^- 并非植物体生长所必需的营养物质. ClO_4^- 被植物体吸收主要通过根部的质外体(如木质部导管)被动吸收;也可通过共质体吸收,主要是借助其他的离子通道进行共运输(严小龙等,2007; Seyfferth *et al.*, 2008a).研究发现,pH值和 HCO_3^- 的升高均会抑制植物吸收 ClO_4^- ,可间接推测在植物根部 ClO_4^- 与 H^+ 通过质子泵协同运输; NO_3^- 抑制 ClO_4^- 的吸收积累作用可推测它们共用相同的载体蛋白,而与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的载体蛋白则不同.但是目前关于 ClO_4^- 的吸收通道并没有得到明确的证实.

通过根部吸收进入植物体内的 ClO_4^- 随后经根部维管组织的运输,转运到地上部分.最终主要积累在叶片和枝条中,而不是根部或下部的茎(Nzengung *et al.*, 1999a);这可能源于根部和茎部中只有维管组织的木质部和韧皮部能持留 ClO_4^- ,而叶肉细胞对 ClO_4^- 的持留能力比较强(Smith *et al.*, 2004).但对盐雪松(*Tamarix ramosissima*)的研究发现,浸没在水中的茎也能有效地吸收或吸附水体中的 ClO_4^- ($300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$),远大于水面上的嫩枝($5\sim6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)(Urbansky *et al.*, 2000).通过深入分析莴苣(*Lactuca sativa* L.)叶面分布发现,叶片不同部位对 ClO_4^- 的积累能力不同,一般顺序为:外部叶片>中部叶片>内部叶片(Seyfferth and Parker, 2007).此外,有研究报道了植物吸收积累 ClO_4^- 的动力学模型(PK模型),其对预测植物体内 ClO_4^- 浓度水平和污染分布特征具有指导意义(Sundberg *et al.*, 2003).

除了研究植物吸收积累 ClO_4^- 的作用机制外,许多学者也考察了其影响因素,包括 ClO_4^- 初始浓度、共存阴离子、暴露时间、植物种类、同种植物不同基因型、营养物质、蒸腾速率等.①植物种类:鉴于 ClO_4^- 的吸收运输特性,研究者在选择修复植物时主要集中在维管束类植物.多项实验室或田间试验均表明,水生植物如蓴麻(*Polygonum punctatum*)、睡莲(*Nymphaea odorata*)、海蓬子(*Allenrolfea occidentalis*)等对 ClO_4^- 的吸收能力总体上大于陆生植物,而陆生植物中朴树(*Celtis laevigata* Willd.,

48200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干重)、柳树(*Salix nigra* Marshall, 24300 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干重)、榆树(*Ulmus parvifolia* Jacq., 14200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 干重)、杨树(*Populus deltoid x nigra*)等修复效果也较好(Tan *et al.*, 2004a; Susarla *et al.*, 2000).②蒸腾速率:蒸腾速率是影响 ClO_4^- 转移到植物地上部分速率的主要因素.比如当蒸腾速率相差2.0~2.7倍时,莴苣(*Lactuca sativa* L.)对 ClO_4^- 的积累量相差1.2~2.0倍(Seyfferth and Parker, 2007).③营养物质:植物营养液与水的比例越小,基质中 ClO_4^- 的减少速度越快,认为营养液中的 NO_3^- 会阻碍植物对 ClO_4^- 的吸收.但在以尿液/铵根离子和 NO_3^- 作为氮源时,根际溶液中 ^{36}Cl 的剩余量呈95%和80%的差异,说明 NO_3^- 为氮源时促进了植物对 ClO_4^- 的吸收,其中的作用机制仍不清楚(Nzengung *et al.*, 1999b; Yu *et al.*, 2004).

3 植物降解(Phytodegradation)

吸收积累于植物体内的 ClO_4^- 的归趋行为,对植物修复的实施具有重要意义.Nzengung等(1999a)率先研究 ClO_4^- 的植物修复时认为, ClO_4^- 并不是简单地积累在植物叶片中,而会通过植物体内脱氧酶或还原酶的作用缓慢地降解成最终的氯离子;但是当时并未检测到降解的中间产物,如 ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 ClO^- 、 Cl_2O_x 等.Susarla等(2000)分析测定植物各组织(根、茎、叶),证明 ClO_4^- 依次降解为 ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 Cl^- ;同时,利用植物粗提液和切碎的法国龙蒿叶来处理受 ClO_4^- 污染的水体,直接证明了植物体内的 ClO_4^- 降解是通过酶催化来完成的(Nzengung *et al.*, 1999b).虽然植物体内降解在 ClO_4^- 的植物修复中所占比例很小,为避免修复中因植物生命周期变化带来的二次污染问题,掌控植物修复中的每一个过程都非常必要.

对 ClO_4^- 植物降解研究较透彻的为美国爱荷华大学Schnoor课题组,它们首次对 ClO_4^- 在白杨树(*Populus deltoid x nigra*)体内降解和体外降解实验进行了深入研究(Aken and Schnoor, 2002).体内降解采用同位素标记法,分析种植在培养液中的白杨枝条体内各部位放射性元素含量,同时测定了叶片提取液和培养液中的 $^{36}\text{ClO}_4^-$ 及其不同代谢产物含量.结果显示,培养液中34.5%的 ClO_4^- 进入叶片内,其中1.6%降解为 $^{36}\text{Cl}^-$ 、2.4%降解为 $^{36}\text{ClO}_2^-$ 、4.8%降解为 $^{36}\text{ClO}_3^-$ 、21.6%是未变化的 $^{36}\text{ClO}_4^-$ 、还有4.1%则是不确定的有机化合物;而培养液中测

得 19.7% 的 $^{36}\text{Cl}^-$. 体外降解就是利用白杨树的嫩枝或嫩叶, 经过灭菌等一系列处理后制得组织节结 (Plant nodule), 然后测定浸泡在溶液中的植物组织对 ClO_4^- 的降解情况; 也得到相应的降解产物含量. 从植物体内所检测到的 ClO_4^- 降解产物, 可以推断出它的还原步骤 (如图 1 中的植物降解过程), 类似于微生物的降解步骤 (见图 2). 但植物体内的还原酶不同于微生物的高氯酸盐还原酶, 在植物体内这些酶是耐氧的, 因为它们大部分存在于光合作用的组织内 (有氧气产生); 微生物体内的高氯酸盐还原酶对氧气是非常敏感的. 值得注意的是, Aken 和 Schnoor (2002) 研究中, ClO_4^- 初始浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 但 Seyfferth 等 (2008b) 在 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度水平下进行实验, 并未发现在莴苣 (*Lactuca sativa* L.) 叶片内 ClO_4^- 的代谢产物. 比较上述两个研究, 还难以回答是植物种类不同还是 ClO_4^- 初始浓度不同而导致的植物降解差异, 仍需深入研究. 关于 ClO_4^- 的植物降解研究还非常有限, 目前只在白杨树体内检测到 ClO_4^- 的降解中间产物. 至于植物体内 ClO_4^- 的催化降解酶的提纯、鉴定更是未见报道, 还没在分子基因水平上涉及到 ClO_4^- 的植物降解, 因此如何利用特定转基因植物实现对 ClO_4^- 的高效植物降解修复有很大研究空间.

4 植物根际降解 (Rhizodegradation)

植物根际降解是 ClO_4^- 植物修复最重要的作用机制. 相对于植物吸收和植物体内降解而言, 植物根际降解对 ClO_4^- 去除的贡献率达 90% 以上. 植物根际降解是利用 ClO_4^- 降解菌以及植物根区特殊微环境, 实现 ClO_4^- 的快速彻底降解, 减少 ClO_4^- 吸收积累进入植物体内, 进而缓解生态风险和以落叶形式回归土壤的二次污染. 通过调控 ClO_4^- 根际降解作用, 实现植物-微生物联合修复土壤及地下水 ClO_4^- 污染, 达到最优的修复效果. 下面从根际 ClO_4^- 降解菌及代谢路径、外源添加物和环境条件影响等 3 个方面, 评述根际降解中植物-微生物联合修复作用.

4.1 根际 ClO_4^- 降解菌及代谢路径

植物根部附着种类丰富的微生物群落, 植物体为这些微生物提供了适宜的生态位和代谢所需的有机质 (糖、根际分泌物、死亡根). 已有研究证明环境中广泛存在 ClO_4^- 还原菌, 根际微区也不例外, 只要条件适宜, 根际微生物降解 ClO_4^- 的潜力巨大. 比

如采集环境介质中未经驯化富集的微生物菌群, 直接接种于含 240 和 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 的水样中, 在根系分泌物强化下可于 38 d 内完全降解 (Shrout *et al.*, 2006b). 通过 DGGE 分析鉴定, 这些降解菌的基因序列与许多已鉴定的 ClO_4^- 降解菌一样, 均属于 *Dechloromonas* 菌属. 随 ClO_4^- 降解的进行, 根际微生物群落结构也会发生演变, 改变植物根际的主导菌群, 以利于 ClO_4^- 污染物快速降解. 若添加不同的电子供体 (如乙酸和氢气), 会导致根际土著微生物群落结构不同 (Mwegoha *et al.*, 2007). 许多研究发现, 第 2 次向培养基质中添加相当剂量的 ClO_4^- 比第 1 次更快被清除, 主要是由于微生物经过根际环境适应和驯化后能更有效地降解 ClO_4^- 污染物 (Nzungu *et al.*, 1999a; Mwegoha *et al.*, 2007). 土壤及地下水中土著微生物量影响 ClO_4^- 降解, 如仅含 $0.77 \text{ PRM}/10^9 \text{ AODC}$ (PRM: 高氯酸根还原菌; AODC: 吡啶橙染色直接计数) 的土壤在 70 d 内也未见 ClO_4^- 降解, 而 1.0×10^2 或 $2.0 \times 10^2 \text{ PRM}/10^9 \text{ AODC}$ 的土壤则可在 4 d 内实现 ClO_4^- 降解 (Wu *et al.*, 2001). 因此, 常需接种 ClO_4^- 降解菌等措施强化修复; 若植物根际分泌物不能满足接种微生物生长以及降解 ClO_4^- 污染物, 需要添加碳源和电子供体.

早在 20 世纪 20 年代就有研究表明, 氯的氧化物 (ClO_3^- 和 ClO_4^-) 能够在厌氧条件下被微生物还原 (Aslander, 1928). 1998 年 Logan 综述了 (高) 氯酸盐微生物降解的研究进展, 总结了其在微生物学、生物化学、基因学等方面工作, 使 ClO_4^- 微生物修复的研究进入新阶段. 特别是高氯酸盐还原微生物 *Dechloromonas aromatica* 全基因序列完成 (Bender *et al.*, 2002), 为深入掌握和调控其代谢途径成为可能. Coates 和 Achenbach (2004) 对 ClO_4^- 的微生物降解机制与途径做了很好的综述, 提出了许多原位和异位生物修复方法; 其中原位生物修复可用来处理污染源区域深层地下水和土壤中的 ClO_4^- , 即通过向地下蓄水层注入给电子体, 利用地下土著或外源微生物的新陈代谢作用, 可有效去除地下水中的 ClO_4^- . 高氯酸盐降解菌在环境中具有普遍性和多样性. 最近, 在不同的介质中 (包括受污染和未受污染) 陆续分离出新型的 ClO_4^- 还原菌. ClO_4^- 的还原微生物在变形菌门的各亚纲 (α 、 β 、 γ 、 ϵ) 中均有涉及, 概括见表 1. 其绝大多数呈革兰氏阴性, 且厌氧 (兼性厌氧或严格厌氧); 而菌株 An10 例外, 为革兰

氏阳性(Balk *et al.* 2008) .

ClO_4^- 在微生物体内的代谢过程已有较多研究 , 最具代表性的就是 Rikken 等(1996) 提出的 3 步代谢途径. 结合后续研究进展 ,我们归纳总结了其代谢过程 ,如图 2 所示. 第 1 步为 ClO_4^- 的还原过程 ,即在高氯酸盐还原酶作用下 ,乙酸提供电子将 ClO_4^- 还原成 ClO_3^- ,同时利用产生的能量合成生物质 ,它是整个代谢过程的限速步骤. 第 2 步为在氯酸盐还原酶作用下 ClO_3^- 的还原过程 ,其它步骤与第 1 步类似. 第 3 步为在亚氯酸盐歧化酶作用下 , ClO_2^- 直接分解成 Cl^- 和 O_2 ,实现另外 4 个电子的转移 ,即 ClO_2^- 的歧化反应(没有乙酸参与、也没有生物量生成) . 代谢过程中涉及的酶已在分子水平上进行鉴

定 (高) 氯酸盐还原酶分子量为 420 kDa ,由 95 kDa 和 40 kDa 的亚基组成 ,且对氧气敏感 (Kengen *et al.* ,1999) . 亚氯酸盐歧化酶由 4 个 32 kDa 亚基组成 ,该酶的催化反应符合米氏动力学 ,对 ClO_2^- 的最大反应速度($V_{\max}$) 和米氏常数(K_m) 分别为 $2200 \text{ U} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $170 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;表明该歧化酶在亚氯酸盐降解中非常高效、且高度专一性 ,为寻找 ClO_4^- 降解菌提供理论依据 (vanGlinkel *et al.* , 1996; O'Connor and Coates ,2002) . 有研究者还提出微量元素钼(Mo) 和细胞色素 C 在 ClO_4^- 的微生物代谢过程中起特定作用(Coates *et al.* , 1999; Chaudhuri *et al.* ,2002) ,但其作用机制和普遍性均需深入研究.

表 1 高氯酸盐降解菌的分离及鉴定
Table 1 Separation and identification of perchlorate-reducing microorganisms

菌株	基质	细胞鉴定	参考文献
<i>Dechlorosoma</i> sp. GR-1	乙酸	革兰氏阴性 ,氧化酶阳性 ,运动型杆菌	Rikken <i>et al.</i> ,1996
<i>Wolinella succinogenes</i> HAP-1	酵母膏	革兰氏阴性 ,直径 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$,长 $2 \sim 8 \text{ } \mu\text{m}$,非孢子 ,运动型杆菌	Wallace <i>et al.</i> ,1996
<i>Dechlorimonas agitatus</i> CKB	乙酸	革兰氏阴性 ,完全氧化 ,非发酵性 ,兼性厌氧 $0.5 \text{ } \mu\text{m} \times 2 \text{ } \mu\text{m}$ 大小 ,极生单鞭毛运动	Bruce <i>et al.</i> ,1999
<i>Dechlorimonas</i> sp. perclace	乙酸		Herman <i>et al.</i> ,1999
<i>Dechlorimonas</i> sp. JM	VG-3(含乙酸)		Miller <i>et al.</i> 2000
<i>Dechlorimonas</i> sp. KJ	乙酸		Kim <i>et al.</i> 2001
<i>Citrobacter</i> sp. IsoCock1	乙酸、酵母膏	革兰氏阴性 ,兼性厌氧 ,杆菌	Okeke <i>et al.</i> 2002
<i>Dechloromonas</i> sp. HZ	CO_2 、 H_2	革兰氏阴性 ,杆菌 $0.3 \text{ } \mu\text{m} \times 1.8 \text{ } \mu\text{m}$ 大小	Zhang <i>et al.</i> 2002
<i>Dechloromonas</i> sp. JDS5 ,JDS6	HCO_3^- 、 H_2	革兰氏阴性 ,大约 $1 \text{ } \mu\text{m}$ 长 ,运动型杆菌	Shrout <i>et al.</i> 2005
<i>Dechloromonas</i> sp. PC1	CO_2 、 H_2	革兰氏阴性 ,运动型杆菌	Nerenberg <i>et al.</i> 2006
<i>Dechlorospirillum</i> sp. VDY	乙酸	革兰氏阴性 ,严格厌氧 ,直径 $0.2 \text{ } \mu\text{m}$,长 $7 \text{ } \mu\text{m}$,呈螺旋态	Thrash <i>et al.</i> 2007
<i>Moorella thermoacetica</i> sp. An10	甲醇	革兰氏阳性 ,直径 $0.4 \sim 0.6 \text{ } \mu\text{m}$,长 $2 \sim 8 \text{ } \mu\text{m}$,杆菌 ,孢子生长	Balk <i>et al.</i> 2008
<i>Sporomusa</i> sp. An4		革兰氏阴性 ,直径 $0.5 \sim 0.8 \text{ } \mu\text{m}$,长 $2 \sim 8 \text{ } \mu\text{m}$,孢子生长 ,弧形杆菌 ,	Balk <i>et al.</i> 2010
<i>Magnetospirillum bellicus</i> sp. Nov. VDY ^T	乙酸、甲醇、 H_2	运动型 ,非孢子生长	Thrash <i>et al.</i> 2010a
<i>Dechlorobacter hydrogenophilus</i> gen. nov. , sp. nov LT-1 ^T ; <i>Propionivibrio militaris</i> sp. nov. MP ^T	乙酸	革兰氏阴性 ,(弧形) 杆菌 $2 \text{ } \mu\text{m} \times 0.3 \text{ } \mu\text{m}$ ($0.8 \sim 1.6 \text{ } \mu\text{m} \times 0.3 \text{ } \mu\text{m}$)	Thrash <i>et al.</i> 2010b
13 Strains (Isolate WD ,TTI ,SIUL , MissR ,CKB , CL , NM ,PS ,Iso1 ,Iso2 ,SDGM ,NSS ,PK)	乙酸	革兰氏阴性 ,完全氧化 ,兼性厌氧 ,非发酵性	Coates <i>et al.</i> ,1999
8 Strains (Isolate PDC ,PDD ,PDE ,PDX ,KJ , KJ3 , KJ4 ,D-8)	乳酸、乙酸		Logan <i>et al.</i> 2001
16 Strains <i>Dechloromonas</i> sp. EAB1 , EAB2 , EAB3 , ABL2 , PMC , RC1 , RC2 , PR , INS; <i>Azospirillum</i> sp. AJ2 , ABL1 , PMS1 , PMS2 , SN1A ,SN1B ,SN2	乙酸		Waller <i>et al.</i> 2004
3 Strains <i>Pseudomonas stutzeri</i> A1; <i>Arthrobacter</i> A2 ,A3	乙酸、葡萄糖		Shete <i>et al.</i> 2008

4.2 外源添加物

根际中 ClO_4^- 发生微生物降解必须有适当的电子供体(有机、无机)和碳源,而共存电子受体(如 NO_3^- 、 ClO_3^- 、 O_2 等)则会抑制 ClO_4^- 降解. 修复低浓度 ClO_4^- 污染的地下水和土壤时,植物根际分泌物可满足微生物降解 ClO_4^- 所需的碳源和电子供体; Tan 等(2004b)设计了一个种有芦苇的湿地系统,在没有添加外源物质的情况下成功处理 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的 ClO_4^- 污染水体. 然而高浓度 ClO_4^- 污染的位点,往往电子供体含量低或者微生物代谢所需的碳源和营养物质缺乏,限制了根际微生物的活性. 因此,为强化植物根际降解,一般需要考虑 3 方面外源物质的补给: 电子供体、碳源、营养物质(氮源). 并且根据实际土壤/地下水修复过程中降解菌、处理目标、预期效果、环境条件,选择不同的电子供体、供体/受体比例以及营养元素,以达到最佳的修复效果并实现最优经济效益.

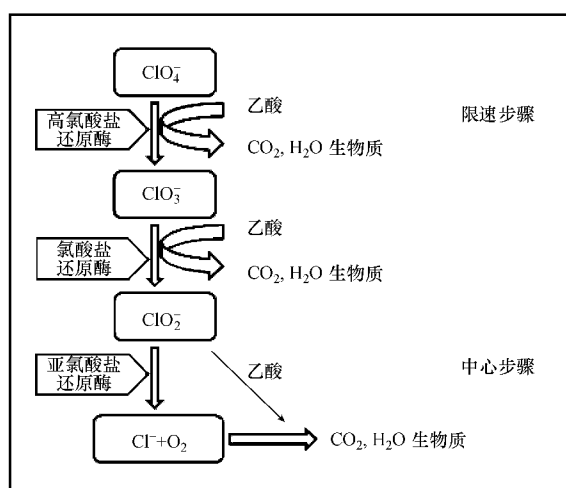


图2 ClO_4^- 微生物代谢途径(结合文献 Rikken *et al.*, 1996; Kengen *et al.*, 1999; O'Connor and Coates, 2002)

Fig. 2 Reduction pathway of perchlorate by bacteria (Based on the references of Rikken *et al.*, 1996; Kengen *et al.*, 1999; O'Connor and Coates, 2002)

有机电子供体的一个优势是它可同时提供电子和碳源,所以在一些以异养微生物为主导的根际微区,可考虑补充有机物质. ClO_4^- 降解菌最常用的有机电子供体是乙酸盐,其次还能利用简单的挥发性脂肪酸(丙酸、丁酸)和有机酸(乳酸、琥珀酸、富马酸、苹果酸、丙酮酸)以及甲醇、糖类、酵母膏等(Bruce *et al.*, 1999; Balk *et al.*, 2008; Okeke *et al.*, 2002; Shete *et al.*, 2008). Yifru 和 Nzengung (2008)报道了溶解性有机质(DOC)强化柳树(*Salix*

nigra) 根际微生物降解 ClO_4^- , 在生物反应器中添加 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DOC, 在 9 d 内将 $25\sim40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 降低到检测限($2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)以下. DOC 的根际降解强化作用,使植物对 ClO_4^- 的积累量下降了 1 个多数量级(从 $430\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降为 $20\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),表明施用作为电子供体的 DOC 于植物根际可大大降低 ClO_4^- 进入植物,进而降低 ClO_4^- 对生态系统安全威胁.

然而,有机物利用后产生的大量沉淀代谢副产物,给地下水等污染修复的后续处理带来不便,有研究者把目光转向无机电子供体. 在以化能自养型微生物为主体的根际,可考虑添加 H_2 、 Fe^0 、 S^0 等无机物. H_2 虽水溶性低($0.08\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),但近期化能自养型 ClO_4^- 降解菌逐渐被分离出,它们能够以 CO_2 和 HCO_3^- 为无机碳源, H_2 为唯一供体,有效实现 ClO_4^- 的降解;且地下水一般同时有其他含氯污染物(TCE 等),可以向植物根际输入氢气作为电子供体,实现污染物的共去除(Zhang *et al.*, 2002; Shrout *et al.*, 2005). 已证实 Fe^0 可作为微生物电子供体实现 ClO_4^- 降解,它避免了 H_2 的爆炸危险性,且廉价、无沉淀副产物(Shrout *et al.*, 2006a; Yu *et al.*, 2006; Ju *et al.*, 2008). Fe^0 腐蚀反应($\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)产生的 H_2 和 Fe^{2+} 均可被微生物利用还原 ClO_4^- , 其中具体作用机制有待进一步研究. Bardiya 等(2005)研究得到,硫的化合物(SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)不能作为 ClO_4^- 微生物降解的电子供体. Ju 等(2007)首次发现 S^0 能够作为电子供体被化能自养型高氯酸盐降解菌利用($\text{ClO}_4^- + 4/3\text{S}^0 + 4/3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 4/3\text{SO}_4^{2-} + 8/3\text{H}^+$),且不同还原态硫(S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)也可促进 ClO_4^- 的降解,只是在其浓度过高时会产生毒性延迟 ClO_4^- 降解. 如果 ClO_4^- 污染的地下水是饮用水源,为避免有机电子供体代谢后产生的沉淀副产物, Fe 、 S 等无机电子供体可作为环境友好外源添加物来强化根际降解.

其它电子受体(如 O_2 、 NO_3^-)则成为 ClO_4^- 降解的竞争者. 如图 3 所示,微生物优先利用 O_2 , 其次 NO_3^- , 再次 ClO_4^- , 当然其中也会有些例外. 作为共存竞争电子受体, O_2 和 NO_3^- 在不同程度上影响着 ClO_4^- 的去除,但 NO_3^- 和 ClO_4^- 的竞争降解机制仍然不清楚. NO_3^- 作为植物和微生物生长所需的一种氮源营养成分,不仅会影响根际降解(Attaway and Smith, 1993; Rikken *et al.*, 1996; Chaudhuri *et al.*,

2002; Ju *et al.*, 2007) ,同时也会影响 ClO_4^- 的植物吸收. 实验证明高浓度的 NO_3^- 会抑制 ClO_4^- 的根际降解, 当 NO_3^- 浓度为 $< 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 植物对 ClO_4^- 的利用率分别为 $(23.6 \pm 3.7) \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $(2.3 \pm 0.2) \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Urbansky, 2000); 如果改用 NH_4^+ /尿液作为氮源, 则可克服 NO_3^- 的抑制作用. 另一方面 NO_3^- 又会对 ClO_4^- 植物吸收起抑制作用 (Seyfferth *et al.*, 2008a). 因此, 通过选择氮源种类及浓度可调控植物对 ClO_4^- 的吸收积累和根际降解作用. 而 SO_4^{2-} 对 ClO_4^- 的微生物降解则无影响, 即使在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} 存在下 ClO_4^- 的降解仍无明显差异 (Tan *et al.*, 2003). 除了 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , Mn(IV) 、 Fe(III) 、 IO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SeO_4^{2-} 及富马酸等物质也可作为电子受体, 但视不同的降解菌而定. 此外, 通过金属分析发现 (高) 氯酸盐还原酶异源二聚体含有铁、钼、硒等微量元素, 尤其钼的作用是首要的, 在不含钼的培养基上培养的 ClO_4^- 降解菌无法降解 ClO_4^- , 一旦添加钼元素后, 降解能力则恢复 (Kengen *et al.*, 1999). 所以在添加外源营养物质时, 需要根据植物根际主导的 ClO_4^- 降解微生物, 选择合适营养元素, 避免竞争降解或促进吸收等现象出现.

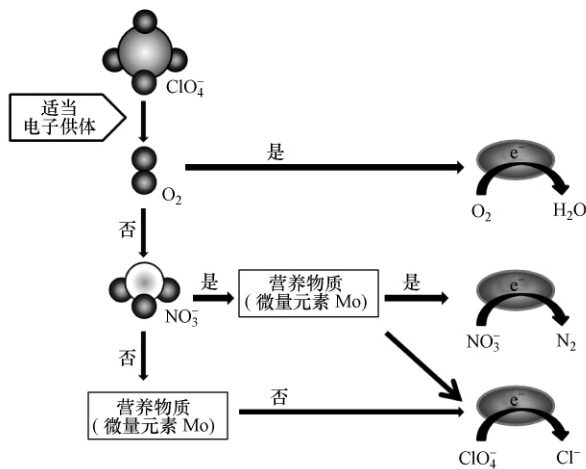


图3 共存电子受体对 ClO_4^- 微生物降解活性的影响 (Coates and Achenbach, 2004)

Fig. 3 Effect of co-existing electron acceptor for the degradation of perchlorate by bacteria (Coates and Achenbach, 2004)

4.3 环境影响条件

从某种程度上来说, 所有影响高氯酸盐微生物降解的因素都可能影响植物对它的根际降解, 相关研究主要集中在 O_2 、氧化还原状态 (E_h)、盐度 (NaCl)、pH 值和温度等影响因素上.

ClO_4^- 降解菌对 O_2 是敏感的, 甚至有的需严格厌氧; 然而, 在有光照的情况下植物体会通过根系向根区输入氧气, 通过 DO 实时监测已证实这点 (Nzungu *et al.*, 2004). 有研究发现, 即使溶解氧浓度高至 $4.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 仍有 ClO_4^- 降解菌处于很活跃状态 (Shrout *et al.*, 2006a), 这可能由于一个代谢环境的氧化还原电位 (E_h) 并非只由电子供体来控制, 在足够电子供体条件下可忽略分子氧产生的电位抑制效应, 因此, 用代谢环境的氧化还原电位判断 ClO_4^- 的代谢速率和程度更为可靠. 随着氧化还原电位的降低, ClO_4^- 降解的程度增加, 当 E_h 达到最低 (-220 mV) 时, ClO_4^- 能够被微生物 $100.0\% \pm 1.3\%$ 的去除; 而在 E_h 最高 ($+390 \text{ mV}$) 时, 166 h 内, 只能去除 $6.7\% \pm 3.3\%$ 的 ClO_4^- . Nzungu 等 (1999b) 探索了不同氧化还原条件对根际降解的影响, 结果显示, 在含有 O_2 的水环境条件下, ClO_4^- 的去除率相当慢, ClO_4^- 的减少主要是通过植物吸收和植物降解, 并非根际降解. 而种有死亡柳树 (*Salix nigra*) 的生物反应器中, 利用根际腐烂营造的厌氧环境, 只需 17 d 便可去除掉活柳树生物反应器 31 d 才能去除的 ClO_4^- 量, 而且腐烂根际还可提供大量的溶解态有机碳, 进而提高微生物活性. 概括地说, 在根际好氧情况下, 土壤和水体中 ClO_4^- 主要的去除途径是植物积累和植物降解; 在厌氧情况下, 则主要靠微生物的根际降解.

通常利用 NaCl 为植物生长提供所必需的钠盐, 但环境中 NaCl 的浓度大小不仅影响植物生长 (盐生植物和非盐生植物), 同时也关乎根际微生物的活性. 对于盐生植物, 耐盐性微生物可考虑配合修复, Logan 等 (2001) 分离出来的菌株甚至可以在 11% 盐度下降解 ClO_4^- ; 但一般情况下根际微生物降解需控制在 3% 盐度内. 大部分微生物都有自身生长或代谢所需的最佳 pH 值条件, 而对于 ClO_4^- 根际降解除了考虑根际降解外, 还需顾及到 pH 值对植物吸收的影响. 一般微生物降解 ClO_4^- 的最佳 pH 在 7~8 之间 (Yu *et al.*, 2006), 而低 pH 有利于植物吸收 ClO_4^- , 所以综合考虑应选择中性 pH 值条件能实现最佳修复效果. 同时植物根际分泌的有机酸 (草酸、苹果酸、乙酸) 会影响根际环境 pH 值的变化, 当微生物消耗这些电子供体后, 造成酸碱条件不满足降解所需时, 就要采取人工调节. Dugan 等 (2009) 通过实验显示, 10°C 是 ClO_4^- 降解菌生物活性的阈值, 低于该值降解作用则明显减弱; 一般 ClO_4^- 降解菌

的最佳生长降解温度在 30 ~ 35 °C ,而嗜热菌 An10 则为 55 ~ 60 °C (Balk *et al.* 2008) . ClO_4^- 降解菌活性与温度的关系 ,对土壤及地下水植物-微生物联合修复具有指导意义.

5 研究展望 (Perspectives)

高氯酸盐作为一种新兴的持久性有毒污染物 ,它所引起的污染问题已引起国际关注. 在世界各国纷纷开展调查研究的同时 ,初步研究结果已显示我国可能存在较严重的高氯酸盐环境污染问题. 目前 ,高氯酸盐污染土壤及地下水修复在欧美各国受到广泛重视 ,并在实验室研究阶段取得较大进展 ,在实际应用中也已见一定成效. 但我国有关 ClO_4^- 污染植物-微生物修复研究和实践几乎为空白.

从经济和效率两方面考虑 ,植物-微生物修复无疑是土壤和地下水中大范围且非均相 ClO_4^- 污染的最佳修复手段. 已经证实 ClO_4^- 降解菌在环境中是普遍存在的 ,如何在明确 ClO_4^- 微生物代谢途径的基础上 ,深入探究其中的一些特定机制: 比如微量元素 Mo 和细胞色素 C 的决定性作用、 Fe^0 等无机电子供体的作用方式、共存电子受体(尤其 NO_3^-) 的竞争机制 ,以及能否实现在酶学水平上的直接代谢应用 ,以及利用高度专一的亚氯酸盐歧化酶开发分子探针等等. 对于高氯酸盐植物修复机理认识尚且不是特别清楚 ,应用研究也不够广泛 ,比如 ClO_4^- 在植物体内的吸收途径缺少相关证实; 同时 ,鉴于检测方法的局限 ,植物体内降解虽已确认 ,但具体酶的提取、鉴定等系列工作仍无进展.

植物根际降解作用结合了植物和微生物两者优势 ,对于土壤及地下水中 ClO_4^- 去除有重要意义. 但根际是一个相对复杂的环境 ,目前的研究还停留在修复效果层面 ,其中根系与微生物对 ClO_4^- 降解的具体影响机制需要深入研究. 植物-微生物联合修复的可行性集中于植物根际降解 ,所以在明确微生物和植物修复的代谢机制以及影响因素的前提下 ,通过物理-化学-生物等集成技术 ,可实现高效去除土壤及地下水中 ClO_4^- 污染.

责任作者简介: 陈宝梁(1973—) ,男 ,博士 ,浙江大学教授、博士生导师. 主要研究领域为土壤污染控制与修复、环境界面化学及环境功能材料.

参考文献 (References) :

Aken B V , Schnoor J L. 2002. Evidence of perchlorate (ClO_4^-)

reduction in plant tissues (poplar tree) using radio-labeled $^{36}\text{ClO}_4^-$ [J]. *Environ Sci Technol* , 36: 2783-2788

Aslander A. 1928. Experiments on the eradication of Canada Thistle , *Cirsium arvense* , with chlorates and other herbicides [J]. *J Agric Res* , 36: 0915-0934

Attaway H , Smith M. 1993. Reduction of perchlorate by an anaerobic enrichment culture [J]. *Journal of Industrial Microbiology* , 12: 408-412

Backus S M , Klawuun P , Brown S , *et al.* 2005. Determination of perchlorate in selected surface waters in the Great Lakes Basin by HPLC/MS/MS [J]. *Chemosphere* , 61: 834-843

Balk M , van Gelder T , Weelink S A , *et al.* 2008. (Per) chlorate reduction by the thermophilic bacterium *moorella perchloratireducens* sp. nov. , isolated from underground gas storage [J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 74(2) : 403-409

Balk M , Mehboob F , Gelder A H , *et al.* 2010. (Per) chlorate reduction by an acetogenic bacterium , *Sporomusa* sp. , isolated from an underground gas storage [J]. *Appl Microbiol Biotechnol* , 88: 595-603

Bardiya N , Bae J H. 2005. Bioremediation potential of a perchlorate-enriched sewage sludge consortium [J]. *Chemosphere* , 58: 83-90

Bender K S , O'Connor S M , Chakraborty R , *et al.* 2002. The chlorite dismutase gene of *Dechloromonas agitata* strain CKB: sequencing , transcriptional analysis and its use as a metabolic probe [J]. *Appl Environ Microbiol* , 68: 4820-4826

Bruce R A , Achenbach L A , Coates J D. 1999. Reduction of (per) chlorate by a novel organism isolated from paper mill waste [J]. *Environmental Microbiology* , 1(4) : 319-329

蔡贤雷 , 谢寅峰 , 刘伟龙 , 等. 2008. 高氯酸盐污染及修复的研究进展 [J]. *生态学报* , 28(11) : 5592-5600

Cai X L , Xie Y F , Liu W L , *et al.* 2008. An overview of researches on environmental contamination by perchlorate and its remediation [J]. *Acta Ecologica Sinica* , 28(11) : 5592-5600 (in Chinese)

蔡亚岐 , 史亚利 , 张瓶 , 等. 2006. 高氯酸盐的环境污染问题 [J]. *化学进展* , 18(11) : 1554-1564

Cai Y Q , Shi Y L , Zhang P , *et al.* 2006. Perchlorate related environmental problems [J]. *Progress in Chemistry* , 18(11) : 1554-1564 (in Chinese)

Capuco A V , Rice C P , Baldwin V R L , *et al.* 2005. Fate of dietary perchlorate in lactating dairy cows: relevance to animal health and levels in the milk supply [J]. *Proceeding of the national academy of sciences of the United States of America* , 102: 16152-16157

Chaudhuri S K , O'Connor S M , Gustavson R L , *et al.* 2002. Environmental factors that control microbial perchlorate reduction [J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 68(9) : 4425-4430

陈桂葵 , 孟凡静 , 骆世明 , 等. 2008. 高氯酸盐环境行为与生态毒理研究进展 [J]. *生态环境* , 17(6) : 2503-2510

Chen G K , Meng F J , Lou S M , *et al.* 2008. Research advance in environmental behavior and ecotoxicological effects of perchlorate [J]. *Ecology and Environment* , 17(6) : 2503-2510 (in Chinese)

Coates J D , Michaelidou U , Bruce R A , *et al.* 1999. Ubiquity and

- diversity of dissimilatory (per) chlorate-reducing bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 65(12): 5234-5241
- Coates J D, Achenbach L A. 2004. Microbial perchlorate reduction: rocket-fuelled metabolism [J]. Nature Microbiology, 2: 569-580
- Dasgupta P K, Kirk A B, Dyke J V, et al. 2008. Intake of iodine and perchlorate and excretion in human milk [J]. Environ Sci Technol, 42: 8115-8121
- Dugan N R, Williams D J, Meyer M, et al. 2009. The impact of temperature on the performance of anaerobic biological treatment of perchlorate in drinking water [J]. Water Research, 43: 1867-1878
- Duncan P B, Morrison R D, Vavricka E. 2005. Forensic identification of anthropogenic and naturally occurring sources of perchlorate [J]. Environmental Forensics, 6: 205-215
- Food and drug administration (FDA). 2009. Exploratory survey data on perchlorate in food [OL]. 2010-10-26. <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/ChemicalContaminants/Perchlorate/ucm077685.htm>
- 高乃云, 李富生, 汤浅晶, 等. 2003. 去除饮用水中高氯酸盐的研究进展 [J]. 中国给水排水, 19(7): 47-49
- Gao N Y, Li F S, Tang Q J, et al. 2003. Research progress of perchlorate removal in drinking water [J]. China Water and Wastewater, 19(7): 47-49 (in Chinese)
- Herman D C, Frankenberger W T. 1999. Bacterial reduction of perchlorate and nitrate in water [J]. Journal of Environmental Quality, 28: 1018-1024
- Jackson W A, Bohlke J K, Gu B H, et al. 2010. Isotopic composition and origin of indigenous natural perchlorate and co-occurring nitrate in the southwestern United States [J]. Environ Sci Technol, 44: 4869-4876
- Ju X, Field J A, Sierra-Alvarez R, et al. 2007. Chemolithotrophic perchlorate reduction linked to the oxidation of elemental sulfur [J]. Biotechnology and Bioengineering, 96(6): 1073-1082
- Ju X M, Sierra-Alvarez R, Field J A, et al. 2008. Microbial perchlorate reduction with elemental sulfur and other inorganic electron donors [J]. Chemosphere, 71: 114-122
- Kannan K, Praamsma M L, Oldi J F, et al. 2009. Occurrence of perchlorate in drinking water, groundwater, surface water and human saliva from India [J]. Chemosphere, 76: 22-26
- Kengen S W M, Rikken G B, Hagen W R, et al. 1999. Purification and characterization of (per) chlorate reductase from the chlorate-respiring strain GR-1 [J]. Journal of Bacteriology, 181(21): 6706-6711
- Kim K, Logan B E. 2001. Microbial reduction of perchlorate in pure and mixed culture packed-bed bioreactors [J]. Water Research, 35: 3071-3076
- Kirk A B. 2006. Environmental perchlorate: Why it matters [J]. Analytica Chimica Acta, 567: 4-12
- Kosaka K, Asami M, Matsuoka Y, et al. 2007. Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan [J]. Water Research, 41: 3474-3482
- Leung A M, Pearce E N, Braverman L E. 2010. Perchlorate, iodine and the thyroid [J]. Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism, 24: 133-141
- Logan B E. 1998. A review of chlorate- and perchlorate-respiring microorganisms [J]. Bioremediation Journal, 2(2): 69-79
- Logan B E. 2001. Assessing the outlook for perchlorate remediation [J]. Environ Sci Technol, 35(23): 482A-487A
- Logan B E, Wu J, Unz R F. 2001. Biological perchlorate reduction in high-salinity solutions [J]. Water Research, 35: 3034-3038
- Michalski G, Bohlke J K, Thieme M. 2004. Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(20): 4023-4038
- Miller J P, Logan B E. 2000. Sustained perchlorate degradation in an autotrophic, gas-phase, packed-bed bioreactor [J]. Environ Sci Technol, 34: 3018-3022
- Mwegoha W, Mbuya O S, Jain A, et al. 2007. Use of chicken manure extract for biostimulation and enhancement of perchlorate rhizodegradation in soil and water media [J]. Bioremediation Journal, 11(2): 61-70
- Nerenberg R, Kawagoshi Y, Rittmann B E. 2006. Kinetics of a hydrogen-oxidizing, perchlorate-reducing bacterium [J]. Water Research, 40: 3290-3296
- Nzengung V A, Wang C H, Harvey G. 1999a. Plant-mediated transformation of perchlorate into chloride [J]. Environ Sci Technol, 33: 1470-1478
- Nzengung V A, Wang C, Harvey G, et al. 1999b. Phytoremediation of perchlorate contaminated water: Laboratory studies. Alleman B C. Phytoremediation and Innovative Strategies for Specialized Remedial Application [M]. Columbus: Battelle Press. 239-244
- Nzengung V A, Penning H, O'Niell W. 2004. Mechanistic changes during phytoremediation of perchlorate under different root-zone conditions [J]. International Journal of Phytoremediation, 6(1): 63-83
- O'Connor S M, Coates J D. 2002. Universal immunoprobe for (per) chlorate-reducing bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 68(6): 3108-3133
- Okeke B C, Giblin T, Frankenberger W T. 2002. Reduction of perchlorate and nitrate by salt tolerant bacteria [J]. Environmental Pollution, 118: 357-363
- Parker D R, Seyffert A L, Reese B K. 2008. Perchlorate in groundwater: A synoptic survey of "pristine" sites in the coterminous United States [J]. Environ Sci Technol, 42: 1465-1471
- 钱新明, 邓楠. 2008. 烟花爆竹用氯酸钾的安全化研究进展 [J]. 中国安全生产科学技术, 4(3): 63-66
- Qian X M, Deng N. 2008. Evolvement of potassium chlorate safety in fireworks and firecrackers [J]. Journal of Safety Science and Technology, 4(3): 63-66 (in Chinese)
- Quinones O, Oh J E, Vanderford B, et al. 2007. Perchlorate assessment of the Nakdong and Yeongsan watersheds, Republic of Korea [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 26(7): 1349-1354

- Rao B , Anderson T A , Redder A , *et al.* 2010. Perchlorate formation by ozone oxidation of aqueous chlorine/oxy-chlorine species: Role of Cl_xO_y radicals [J]. *Environ Sci Technol* , 44: 2961–2967
- Richardson S D. 2003. Water analysis: emerging contaminants and current issues [J]. *Analytical Chemistry* , 75(12): 2831–2857
- Richardson S D , Terbes T A. 2005. Water analysis: emerging contaminants and current issues [J]. *Analytical Chemistry* , 77(12): 3807–3838
- Richardson S D. 2007. Water analysis: emerging contaminants and current issues [J]. *Analytical Chemistry* , 79(12): 4295–4324
- Richardson S D. 2009. Water analysis: emerging contaminants and current issues [J]. *Analytical Chemistry* , 81(12): 4645–4677
- Rikken G B , Kroon A G M , vanGinkel C G. 1996. Transformation of (per) chlorate into chloride by a newly isolated bacterium: reduction and dismutation [J]. *Appl Microbiol Biotechnol* , 45: 420–426
- Seyfferth A L , Parker D R. 2007. Effects of genotype and transpiration rate on the uptake and accumulation of perchlorate (ClO_4^-) in lettuce [J]. *Environ Sci Technol* , 41: 3361–3367
- Seyfferth A L , Henderson M K , Parker D R. 2008a. Effects of common soil anions and pH on the uptake and accumulation of perchlorate in lettuce [J]. *Plant Soil* , 302: 139–148
- Seyfferth A L , Sturchio N C , Parker D R. 2008b. Is perchlorate metabolized or re-translocated within lettuce leaves? A stable-isotope approach [J]. *Environ Sci Technol* , 42: 9437–9442
- Shete A , Mukhopadhyaya P N , Acharya A , *et al.* 2008. Aerobic reduction of perchlorate by bacteria isolated in Kerala ,South India [J]. *J Appl Genet* , 49(4): 425–431
- Shrout J D , Scheetz T E , Casavant T L , *et al.* 2005. Isolation and characterization of autotrophic , hydrogen-utilizing , perchlorate-reducing bacteria [J]. *Appl Microbiol Biotechnol* , 67: 261–268
- Shrout J D , Parkin G F. 2006a. Influence of electron donor , oxygen , and redox potential on bacterial perchlorate degradation [J]. *Water Research* , 40: 1191–1199
- Shrout J D , Struchhoff G C , Parkin G F. 2006b. Stimulation and molecular characterization of bacterial perchlorate degradation by plant-produced electron donors [J]. *Environ Sci Technol* , 40: 310–317
- Smith P N , Yu L , McMurtry S T , *et al.* 2004. Perchlorate in water , soil , vegetation , and rodents collected from the Las Vegas Wash , Nevada , USA [J]. *Environmental Pollution* , 132: 121–127
- Stokstad E. 2005a. Environmental health-debate continues over safety of water spiked with rocket fuel [J]. *Science* , 307: 507–507
- Stokstad E. 2005b. Perchlorate study suggests lower risk [J]. *Science* , 307: 191
- 孙剑辉 , 李成杰 , 刘浩 , 等. 2008. 水体中高氯酸盐 (ClO_4^-) 污染控制技术 [J]. *环境工程学报* , 2(4): 461–465
- Sun J H , Li C J , Liu H , *et al.* 2008. Pollution control technologies of perchlorate in water [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering* , 2(4): 461–465 (in Chinese)
- Sundberg S E , Ellington J J , Evans J J , *et al.* 2003. Accumulation of perchlorate in tobacco plants: development of a plant kinetic Model [J]. *J Environ Monit* , 5: 505–512
- Susarla S , Bacchus S T , Harvey G , *et al.* 2000. Phytotransformations of perchlorate contaminated waters [J]. *Environmental Technology* , 21(9): 1055–1065
- Tan K , Anderson T A , Jackson W A. 2003. Degradation kinetics of perchlorate in sediments and soils [J]. *Water , Air , and Soil Pollution* , 151: 245–259
- Tan K , Anderson T A , Jones M W , *et al.* 2004a. Accumulation of perchlorate in aquatic and terrestrial plants at a field scale [J]. *J Environ Qual* , 33: 1638–1646
- Tan K , Jackson W A , Anderson T A , *et al.* 2004b. Fate of perchlorate-contaminated water in upflow wetlands [J]. *Water Research* , 38: 4173–4185
- Thrash J C , Van Trump J I , Weber K A , *et al.* 2007. Electrochemical stimulation of microbial perchlorate reduction [J]. *Environ Sci Technol* , 41: 1740–1746
- Thrash J C , Ahmadi S , Torok T , *et al.* 2010a. *Magnetospirillum bellicus* sp nov. , a novel dissimilatory perchlorate-reducing alphaproteobacterium isolated from a bioelectrical reactor [J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 76(14): 4730–4737
- Thrash J C , Pollock J , Torok T , *et al.* 2010b. Description of the novel perchlorate-reducing bacteria *Dechlorobacter hydrogenophilus* gen. nov. , sp nov and *Propionivibrio militaris* , sp nov [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology* , 86(1): 335–343
- Urbansky E T , Magnuson M L , Kely C A , *et al.* 2000. Perchlorate uptake by salt cedar (*Tamarix ramosissima*) in the Las Vegas Wash riparian ecosystem [J]. *The Science of the Total Environment* , 256: 227–232
- Urbansky E T , Brown S K. 2003. Perchlorate retention and mobility in soils [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 5(3): 455–462
- USEPA. 2008. Interim drinking water health advisory for perchlorate [OL]. 2010– 10– 26. http://www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/pdfs/healthadvisory_perchlorate_interim.pdf
- vanGinkel C G , Rikken G B , Kroon A G M , *et al.* 1996. Purification and characterization of chlorite dismutase: a novel oxygen-generating enzyme [J]. *Arch Microbiol* , 166: 321–326
- Wallace W , Ward T , Breen A , *et al.* 1996. Identification of an anaerobic bacterium which reduces perchlorate and chlorate as *Wolinella succinogenes* [J]. *Journal of Industrial Microbiology* , 16: 68–72
- Waller A S , Cox E E , Edwards E A. 2004. Perchlorate-reducing microorganisms isolated from contaminated sites [J]. *Environmental Microbiology* , 6(5): 517–527
- Wu J , Unz R F , Zhang H , *et al.* 2001. Persistence of perchlorate and the relative numbers of perchlorate- and chlorate- respiring microorganisms in natural waters , soils , and wastewater [J]. *Bioremediation Journal* , 5(2): 119–130
- Wu Q , Zhang T , Sun H W , *et al.* 2010. Perchlorate in tap water , groundwater , surface waters , and bottled water from China and its association with other inorganic anions and with disinfection byproducts [J]. *Arch Environ Contam Toxicol* , 58: 543–550

- 严小龙, 廖红, 年海. 2007. 根系生物学原理与应用 [M]. 北京: 科学出版社. 14-16
- Yan X L, Liao H, Nian H. 2007. Biology of Root: Principle and Application [M]. Beijing: Science Press. 14-16 (in Chinese)
- Yifru D D, Nzengung V A. 2008. Organic carbon biostimulates rapid rhizodegradation of perchlorate [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 27(12): 2419-2426
- Yu L, Canas J E, Cobb G P, et al. 2004. Uptake of perchlorate in terrestrial plants [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 58: 44-49
- Yu X Y, Amrhein C, Deshusses M A, et al. 2006. Perchlorate reduction by autotrophic bacteria attached to zerovalent iron in a flow-through reactor [J]. Environ Sci Technol, 41: 990-997
- Zhang H S, Bruns M A, Logan B E. 2002. Perchlorate reduction by a novel chemolithoautotrophic, hydrogen-oxidizing bacterium [J]. Environmental Microbiology, 4(10): 570-576
- 张云霞, 李铁龙, 金朝晖, 等. 2007. 高氯酸盐污染水体的修复技术 [J]. 中国给水排水, 23(18): 10-14
- Zhang Y X, Li T L, Jin Z H, et al. 2007. Remediation Technology for perchlorate-contaminated water body [J]. China Water and Wastewater, 23(18): 10-14 (in Chinese)
- 张可佳, 高乃云, 隋铭皓, 等. 2008. 饮用水中高氯酸盐污染现状与去除技术的综述 [J]. 四川环境, 27(1): 91-95
- Zhang K J, Gao N Y, Sui M H, et al. 2008. Review on perchlorate contamination in drinking water and its removal technology [J]. Sichuan Environment, 27(1): 91-95 (in Chinese)

《环境科学学报》(月刊) 2012 年征订启事

《环境科学学报》是国内环境科学领域最有影响的学报级学术期刊, 1981 年创刊, 由中国科学院生态环境研究中心主办, 科学出版社出版。本刊为中文核心期刊, 多次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号, 2008 年度入选“中国精品科技期刊”, 在《中国学术期刊评价报告》(2011—2012) 中本刊被评为“RCCSE 中国权威学术期刊”。

本刊力求及时报道国内环境科学与工程领域新近取得的创新性研究成果, 跟踪最新学术进展, 推动中国和世界环境科学事业的发展。本刊报道领域涉及环境化学、环境地学、环境毒理与风险评价、环境修复技术与原理、环境污染治理技术原理与工艺、环境经济与环境管理等; 读者对象为环境科学与工程领域科研或管理机构的科学家、工程师, 以及高等院校相关专业的教师、研究生。

《环境科学学报》现为月刊, 国内外公开发行, 国内邮发代号: 82-625, ISSN 0253-2468, CN 11-1843/X, 每期定价 50 元, 全年 600 元。欢迎广大读者通过各地邮政局订阅或直接与编辑部联系。

编辑部地址: 北京市海淀区双清路 18 号 邮编: 100085 联系电话: 010-62941073;

网址: www.actasc.cn E-mail: hjkxxb@rcees.ac.cn.