

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2021.02.003

微生物-物化耦合法降解毒死蜱研究进展

侯 俊^{1,2}, 王岩博³, 张 明⁴, 兰 林⁴, 许 伊^{1,2}, 徐余洁^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 河海大学水利水电学院, 江苏 南京 210098;
4. 江苏省水利厅, 江苏 南京 210029)

摘要:针对有机磷农药毒死蜱的大规模使用使其在农田系统中的残留量显著增加,而传统的微生物法降解毒死蜱存在降解效率低、作用时间长等不足的问题,对微生物-物化耦合法降解毒死蜱进行介绍。在对微生物耦合电化学、零价铁、植物及光催化降解毒死蜱的运行效果、作用机理等方面进行综述的基础上,阐述了微生物-物化耦合法降解毒死蜱具有降解效率高、作用时间短、功能菌种有效富集等优势,为优化毒死蜱的污染修复技术和提高毒死蜱的降解效率提供科学依据。

关键词:毒死蜱;有机磷农药;微生物-物化耦合法;降解效率;污染修复

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2021)02-0015-06

Research progress on degradation of chlorpyrifos by microbial-physicochemical coupling method // HOU Jun^{1,2}, WANG Yanbo³, ZHANG Ming⁴, LAN Lin⁴, XU Yi^{1,2}, XU Yujie^{1,2} (1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 4. Water Resources Department of Jiangsu Province, Nanjing 210029, China)

Abstract: In view of the large-scale use of organophosphorus pesticide chlorpyrifos in the farmland system, the residues of chlorpyrifos in the farmland system increased significantly. However, the traditional microbial method for the degradation of chlorpyrifos had some shortcomings, such as low degradation efficiency and long action time. So the degradation of chlorpyrifos by microbial physicochemical coupling method was studied. Based on the review of the operation effect and action mechanism of the degradation of chlorpyrifos by microbial coupled electrochemistry, zero valent iron, plant and photocatalytic, it was described that the degradation of chlorpyrifos by microbial physicochemical coupling method has the advantages of high degradation efficiency, short action time and effective enrichment of functional bacteria. It provided a scientific basis for optimizing the remediation technology of chlorpyrifos pollution and improving the degradation efficiency of chlorpyrifos.

Key words: chlorpyrifos; organophosphorus; microbial-physicochemical coupling method; degradation efficiency; pollution remediation

农业是我国国民经济的基础,为了保证粮食增产、农民增收与维护社会稳定,农药被广泛应用于现代农业生产中,其中有机磷农药是全球范围内使用量最大的农药之一^[1]。毒死蜱(chlorpyrifos, CP)是一种高效广谱有机磷杀虫剂和杀螨剂,被广泛用于各种农作物除虫防治和卫生安全等领域。自1965年问世以来,CP在世界范围内的应用越来越广,尤其受发展中国家的青睐,一方面因为它没有类似甲胺磷、氧乐果等农药的剧毒性,另一方面它的成本较

低。然而,长时间的过量使用导致CP在环境中的残留量发生累积,河流中检测出的CP质量浓度高达4.3 μg/L,该浓度将对水生生物产生毒性作用^[2]。CP的生物毒性作用机理是抑制乙酰胆碱酯酶的活性^[3],导致神经传导无法正常进行,进而引起瘫痪抽搐等病理现象。CP对人的心脑血管及呼吸系统具有一定的影响,严重者致死。CP降解的主要代谢产物之一3,5,6-三氯-2-吡啶酚(TCP)的毒性远高于其母体化合物的毒性^[4],目前部分欧美国

家已在某些领域全面禁止使用 CP。中国农业农村部宣布于 2017 年 1 月 1 日起在蔬菜上禁止使用 CP,但在水稻、小麦、棉花等作物栽培上 CP 仍被大量使用。CP 具有长达数百天的半衰期,在自然状态下很难在短期内完全降解^[5]。因此,一直以来 CP 的降解是一项受到广泛关注的研究课题。

单一的 CP 降解方法往往存在一些不足,如传统的生物法存在对 CP 降解效率低、作用时间长、稳定性较差等问题;而化学法又存在成本高、条件苛刻、运行维护复杂等不足。近年来,众多学者提出的微生物-物化耦合法在降解效率和运行稳定性方面可以弥补单一降解方法存在的种种不足,具备安全、高效、经济、简便等多重优点。针对微生物分别与电化学、零价铁(zero valent iron, ZVI)、植物及光催化法耦合降解 CP 的研究,从系统运行效率和运行条件等方面进行综述,如表 1^[6-11]所示,直观地对比上述几种方法的降解效果,为提升 CP 降解效率的研究提供科学依据。

1 微生物耦合电化学法降解 CP

利用微生物法去除水体中污染物具有操作简单、工艺较成熟、运行成本低等优点^[12],但同时也存在降解效率低、作用时间长、对高浓度 CP 的耐受性差等不足;电化学法具备反应速度快、去除效率高等优点,但也存在成本高、有机物矿化程度低等局限^[13],因此众多研究者开始引入微生物耦合电化学的方法来降解 CP。

铁碳微电解是一项基于原电池的技术,该技术以氧化还原、吸附、共沉淀及微电场富集效应去除水中的污染物^[14],其作用机理主要是电解质溶液中铁碳间存在电势差,由电势差形成无数个微小原电池^[15],利用原电池的电化学效应降解污染物。涂立俊^[6]研究铁碳微电解耦合人工湿地系统对 CP 的降解效率时表明,当进水 CP 的质量浓度分别为 0.147 mg/L、0.182 mg/L、0.271 mg/L 时,由于铁碳微电解作用,耦合系统较传统人工湿地系统对 CP 的降解效率分别提高了 7.7%、4.7% 和

4.6%。耦合系统内填入的基质铁碳除了利用原电池的电化学效应提高对 CP 的降解效率外,还可以通过吸附作用去除部分 CP。铁碳基质具有较大的孔隙率和比表面积,与普通人工湿地相比,能够吸附更多的 CP。铁碳微电解还能为微生物提供附着位点,改变微生物群落组成,激活微生物活性^[16]。铁碳微电解耦合人工湿地的优势变形菌为 *Proteobacteria*,该菌可氧化氨氮,降解 CP 等复杂污染物,耦合系统的高通量测序结果表明其相对丰度为 83.3% (传统人工湿地为 52%)。此外,能够分解杀虫剂和除草剂的优势菌株 *Flavobacteriaceae*,耦合系统高通量测序的相对丰度为 6.0% (传统人工湿地为 1.1%)。另外,郝艾波^[7]在研究电化学耦合人工湿地系统对 CP 的降解特性时发现脲酶、碱性磷酸酶等酶活性显著高于传统人工湿地系统,且随着其他农药的投入,耦合系统仍具有较高的酶活性。适宜的电场不仅通过氧化还原反应降低 CP 对微生物的毒害作用,还能通过提高降解酶的活性激发微生物对 CP 的降解。

2 微生物耦合 ZVI 降解 CP

传统活性污泥法去除 CP 常常需要外加甲醇作为补充碳源,并定期进行排泥处理,因此大大提高了活性污泥系统降解 CP 的运行维护成本,并且该工艺受温度、pH 等环境因素的影响导致系统出水不稳定。ZVI 廉价易得且强化反硝化的效果明显^[17],在环境污染原位修复工作中取得了一定的进展,因此微生物耦合 ZVI 降解 CP 受到关注^[18-20]。

2.1 降解作用机理

微生物降解 CP 的机理主要是共代谢和矿化作用。共代谢作用中,微生物不以 CP 作为唯一碳源,需从其他底物获得营养;矿化作用是 CP 完全脱毒的过程,微生物以 CP 作为唯一的碳源。一般情况下微生物降解 CP 的途径是进行碱性水解反应生成 TCP 和 O,O-二乙基硫代磷酸酯(DETP),如图 1 所示。TCP 降解途径因菌株不同而有所差别,主要是烷基化反应和脱氯反应,反应终产物为二氧化碳。

表 1 微生物-物化耦合法降解 CP 的效果

Table 1 Effect of microbial-chemical coupling system on chlorpyrifos degradation

耦合系统	实验质量浓度/(mg·L ⁻¹)	去除率/%	作用时间/h	优势菌群	影响因素	来源
微生物耦合电化学	0.271	82.20	288	<i>Proteobacteria</i> 、 <i>Flavobacteriaceae</i>	酶活性、CP 浓度、pH 值	涂立俊 ^[6]
	0.280	70.50	1344	<i>Proteobacteria</i> 、 <i>Bacteroidetes</i>	酶活性、基质、植物	郝艾波 ^[7]
微生物耦合 ZVI	0.800	95.94	180	<i>Proteobacteria</i> 、 <i>Acidobacteria</i>	ZVI 形态、CP 浓度、酶活性、污泥形态	Hou 等 ^[8]
微生物耦合植物	200 *	96.44	720	DSP-A 降解菌	降解菌浓度、植株密度、土壤湿度	林瑾 ^[9]
微生物耦合光催化	50	99.40	87	无	CP 浓度、光强、酶活性、pH	王其进 ^[10]
	20	99.00	54	无	CP 浓度、光强、酶活性、pH、温度	金成 ^[11]

注: * 项为质量比,单位为 mg/kg。

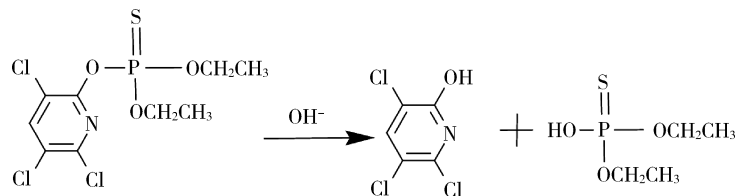


图1 CP碱性水解

Fig.1 Alkaline hydrolysis of chlorpyrifos

DETP 降解途径是其作为碳源被微生物分解成 H_3PO_3 和乙醇^[21]。ZVI 还原污染物是一个多步化学腐蚀的过程。在 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中还原剂主要是 ZVI、 Fe^{2+} 、 H_2 。 Fe^{2+} 还原速度慢且数量有限, H_2 只有在合适催化剂作用下才具有较好的还原性^[22], 因此在 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中起还原作用的主要是 ZVI 表面直接转移的电子。Hou 等^[8] 研究表明在最佳初始反应条件下, 微生物耦合 ZVI 系统与传统活性污泥系统去除 CP 的效率分别为 95.94% 和 79.97%, 产生 TCP 的质量浓度分别为 213.23 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 253.84 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。Zhang 等^[23] 研究表明微生物耦合 ZVI 系统对 CP 的降解效率从第 1 天的 73.17% 迅速增加到第 7 天的 95.19% 并趋于稳定; 单独微生物系统对 CP 的降解效率稳定在 80% 左右; 单独 ZVI 系统对 CP 的降解效率不稳定, 大多为 86%。

微生物耦合 ZVI 系统强化去除 CP 时, ZVI 的还原作用不能使 CP 完全矿化, 但难以生物降解的污染物可通过 ZVI 还原作用及铁离子与铁氧化物的絮凝、吸附、沉淀作用^[24-25] 转化为易生物降解污染物或直接从水体中去除, 大大降低 CP 对微生物的毒性。上述过程不仅提高了耦合体系内微生物的物种丰富度, 而且激发微生物高效持续降解 CP 的能力, 此外, ZVI 还可通过刺激微生物产生胞外物质来提高对污染物的降解效率。Zhang 等^[23] 研究表明 ZVI 可通过降低反应容器的氧化还原电位 (ORP) 为专性厌氧菌提供适宜的厌氧环境, 并且 ZVI 可提高微生物群落 FDX、F420 等关键酶的含量, 从而提高 CP

的生物降解效率。另外, 微生物耦合 ZVI 系统中微生物可缓解 ZVI 钝化的问题, 长久保持其正常运行的活性。张扬等^[26] 研究表明微生物耦合 ZVI 系统初始水溶液 pH 在 6.8 ~ 6.9 之间 (厌氧生物处理的水溶液 pH 在 6.6 ~ 6.7 之间), 可有效抑制反应过程中 ZVI 因 pH 升高而钝化失活。微生物与 ZVI 的协同作用如图 2 所示。

2.2 微生物-ZVI 耦合系统缓解 ZVI 钝化

随着微生物耦合 ZVI 系统的运行, ZVI 表面氧化加重构成钝化层, 阻碍电子与 CP 之间的传递, 导致系统反应速率下降, 严重影响 CP 的去除效率, 因此有效解决 ZVI 的钝化现象是该领域研究的热点问题。万莉等^[27] 采用电增强零价铁 (EEZVI) 强化厌氧氨氧化 (anammox) 技术, 通过外加直流稳定电源的方法, 促进 ZVI 表面电子的迁移, 抑制 ZVI 表面的钝化。近年研究表明异化铁还原菌 (dissimilatory iron reducing bacteria, DIRB) 能提高钝化氧化铁的活性, 因此用异化铁还原菌耦合钝化 ZVI 降解 CP 逐渐成为一种解决 ZVI 钝化的新思路^[28]。超声波和酸化技术也能够有效抑制 ZVI 的钝化, 二者结合可去除 99% 的铁钝化膜^[29]。此外, 采用具有比表面积大、表面活性高、迁移性能良好的纳米铁技术 (粒径在 1 ~ 100 nm)、Pd/Fe、Ni/Fe、Mg/Fe、Pt/Fe 等双金属技术也可有效抑制 ZVI 的钝化^[30]。综上所述, 今后研究者在采用微生物耦合 ZVI 法去除 CP 时要融入抑制 ZVI 钝化的技术, 从而进一步提高降解 CP 的效率。

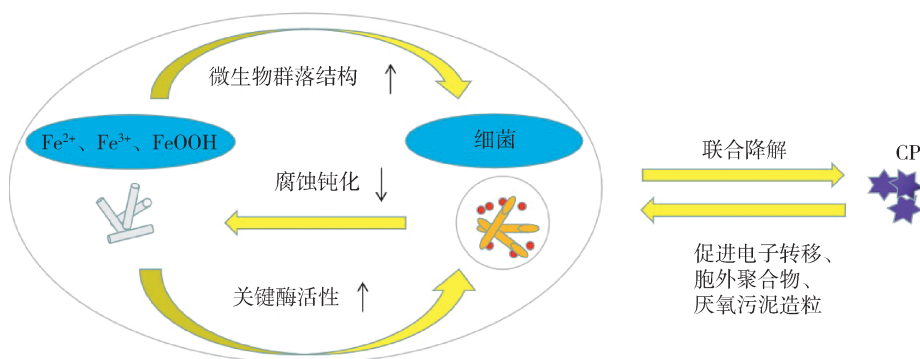


图2 微生物与 ZVI 的协同作用

Fig.2 Synergism between microbiology and ZVI

3 微生物耦合植物降解 CP

李法云等^[31]研究表明有机污染物的降解是多种酶分步作用的结果,导致污染物在微生物作用下会出现没有彻底降解,甚至转变成毒性更强的中间产物的现象,这与生物修复污染物的宗旨相违背。此外,微生物的生长受营养、代谢等多方面的制约,微生物降解污染物的效率较低。因此,众多研究者引入微生物-植物根系耦合法降解污染物。

3.1 微生物耦合植物技术

目前研究者采用微生物耦合植物去除污染物时,使用最广泛的是人工浮岛和人工湿地技术。人工浮岛技术是利用生物浮岛将植物与微生物耦合修复水体污染物的无土栽培技术,其原理是把高等植物种植在塑料基盘上,植物根部直接接触水面,利用植物与根部微生物的协同作用来降解 CP^[32]。人工湿地技术是一种人工构建湿地环境去除污染物的技术,主要原理是利用微生物、植物、基质的协同作用降解污染物,包括过滤、吸附、沉淀、离子交换、微生物分解、转化、氧化分解等方法。采用人工湿地技术去除污染物较传统污泥法操作简便且成本与维护费用较低^[33]。

3.2 降解作用机理

姚梦琴^[34]研究表明当 CP 初始质量浓度为 40 mg/L、80 mg/L、120 mg/L 时,微生物耦合黑麦草较单一黑麦草系统降解 CP 的效率分别高 24.98%、14.49%、10.64%。一方面,植物根部可以为微生物生长提供场所,植物通过光合作用在根部形成氧化微环境,促进微生物的生长与繁殖,此外,植物能改善温度、湿度、pH 值等环境因素,进而改善微生物的生存环境;另一方面,微生物降解 CP 降低了污染物对植物的毒害作用,提高了植物的耐受性。对于污染物中难降解的部分,微生物能够改变其形态,利于植物的吸收利用^[35-36]。唐小燕^[37]在研究复合回流人工湿地系统对 CP 的降解机制时,采用单体同位素(CSIA)对 CP 的碳同位素组成进行标记,在 48 h 内微生物耦合风车草与单独微生物系统碳同位素分馏较少,在 72 h 后两个系统 $\delta^{13}\text{C}$ 总浓度开始增加,耦合系统增加更为明显。从 CP 和 TCP 浓度变化的角度分析,在 48 h 内 CP 浓度大大降低,TCP 浓度急剧增加;72 h 后两个系统 TCP 浓度开始降低,耦合系统降低更为明显。唐小燕^[37]认为 $\delta^{13}\text{C}$ 值的显著变化直接反映出 CP 的降解途径,并直接证明植物能有效提高 CP 在复合人工湿地系统的降解。唐小燕^[37]进一步运用瑞利方程建立碳同位素比与 CP 残留浓度之间的关系,同位素效应(AKIE)与亲核取代

反应 C-O 键断裂相吻合,进一步证实湿地系统 CP 的降解机理首先是 C-O 键的断裂,主要中间产物为 TCP。该研究还通过高通量测序分析了有无植物对复合回流人工系统微生物群落的影响。在植物-微生物耦合系统内 OTUs、Chao1 指数和 Shannon 指数分别为 1595 ~ 1742、2258 ~ 2564 和 7.41 ~ 7.64,显著高于单独微生物系统的 1183 ~ 1431、1879 ~ 2072 和 5.97 ~ 6.84。上述数据直观表明植物可以提高微生物的丰度和多样性,从而提高微生物对 CP 的降解效率。

4 微生物耦合光催化降解 CP

微生物法降解 CP 的缺点之一是周期比较长,一般菌种降解 50 mg/L 的 CP 需要 96 h^[38]。光催化技术降解 CP 具有周期较短的优势^[39],但其降解 CP 的有效质量浓度一般低于 50 mg/L,最适浓度在 1 ~ 10 mg/L^[40]。因此研究者为了寻求更加高效省时降解 CP 的方法,开始深入研究微生物耦合光催化对 CP 的降解效果。

光催化技术产生于 1972 年^[41]。当采用紫外线催化技术去除 CP 时,磷酸盐酯发生裂变,优先释放出三氯吡啶醇,三氯吡啶醇进一步发生光脱卤和氧化环裂解反应^[42]。光催化与生物降解直接耦合技术(intimate coupling photocatalysis and biodegradation, ICPB)是 2008 年 Rittman 教授课题组首次提出的概念^[43],如图 3 所示,其中耦合系统去除污染物的关键技术是构建出光催化材料与微生物的复合载体。在 ICPB 系统启动初期,载体外表面的生物膜在水流剪切力等作用下脱落而暴露出光催化剂,载体内部的生物膜由于载体特殊的结构形式没有被破坏。当紫外灯光照射时,载体外表面的光催化剂会产生具有强氧化性的含氧自由基,含氧自由基将 CP 降解为中间产物。其中一部分中间产物可以被内部的生物膜彻底矿化成 CO_2 和 H_2O ,其余不可被微生物

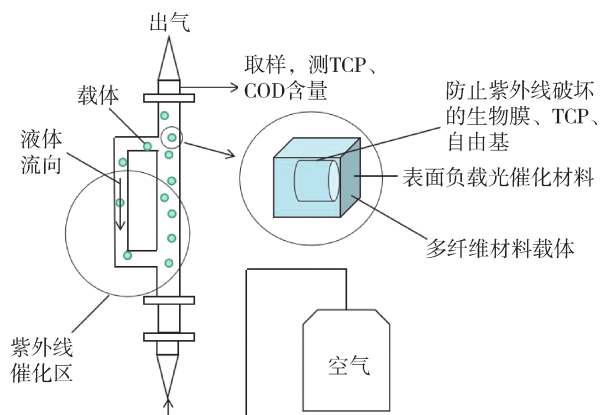


图3 ICPB 技术降解 TCP

Fig. 3 TCP degradation by ICPB technology

降解的中间产物继续由光催化降解^[44-46]。王其进^[10]利用微生物法降解 CP 运行 81 h 后,引入光催化技术再耦合作用 6 h 后发现 CP 被彻底去除,比单独微生物固定化酶降解 CP 节约 12.1% 的时间,降解效率提高 5 倍。金成^[11]通过研究推断光催化耦合微生物系统降解 CP 是一级酶促反应,优先破坏的是 P-O 键。光催化耦合微生物系统提高了 CP 可降解的初始浓度,并有效缩短了 CP 的降解时间。目前的研究仅对光催化耦合微生物降解 CP 的内在机理进行了初步探讨,对降解的传质动力学模型还有待进一步的研究。

5 结论与展望

5.1 结论

对微生物耦合电化学、ZVI、植物及光催化降解 CP 的去除效果、耦合机理及强化去除机制等方面进行了综述,结果表明,微生物与生物、化学技术的协同作用能够弥补单一体系降解 CP 过程中存在的不足,进而使 CP 和中间产物 TCP 在耦合系统中的去除效率明显高于单一的生物或化学系统,同时具备安全、高效、经济、简便等优点。综合来看,微生物耦合光催化系统对 CP 的去除效率显著高于其他几种耦合方式,但受限于光催化技术严格的运行条件,目前在实际应用方面还具有一定的局限性。微生物耦合 ZVI 系统对 CP 的降解效率较高、作用时间短且运行能耗低,成为最具应用前景的环境友好型 CP 处理技术。微生物耦合植物系统对 CP 的降解效果较单一体系虽然也有所提高,但所需处理时间长且最优植物的选取与大面积栽培存在一定的难度,因而在大范围推广应用方面存在一定的局限性。

5.2 展望

利用微生物-物化耦合法降解 CP 是降低田间残留 CP 和保证农产品质量安全的有效措施之一,深入剖析各种耦合方法去除 CP 的效果和内在作用机理,将为土壤和农产品中 CP 的残留控制技术提供科学依据。根据现有研究基础,今后利用微生物-物化耦合法去除 CP 的主要研究方向有:

a. 微生物耦合植物系统最优植物的选择与土壤生物基因库中降解性功能菌的筛选与保护。应广泛筛选能够高效率降解 CP 的菌株及与其耦合效果明显的植物,并通过生物、载体等技术,提高它们在复杂环境中的存活率与稳定性。

b. 微生物耦合光催化系统及微生物-光催化复合载体的合理选择与优化设计。应加强微生物光催化机理的深入研究,准确定位对 CP 降解起关键作用的酶基因序列,并做出稳定高效的微生物光催化

复合载体。此外,光催化反应器使用紫外灯作为光源仅停留于实验室阶段,如何扩大规模运用到田间还有待进一步的研究。

c. 扩大微生物耦合化学法去除 CP 的开发与生产,尽早攻克酶制剂固定化、快速处理、批量生产等难题,满足农业生产的需求。

d. 多数试验研究耦合降解单种农药,而现实生活中面源污染常为混合农药,故应扩大研究微生物-物化耦合方法对混合农药的去除。

e. 微生物耦合系统降解 CP 的内在机理及降解动力学的研究还不成熟,有些研究领域对 CP 的降解机理仅做了初步的探讨,因此准确掌握 CP 降解的内在机理及降解动力学还面临着巨大的挑战。

参考文献:

- [1] SINGH B K, WALLER A. Microbial degradation of organophosphorus compounds [J]. FEMS Microbiology Reviews, 2006(30):428-471.
- [2] CACERES T, HE W, NAIDU R, et al. Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*; the influence of microbial degradation in natural water[J]. Water Research, 2007, 41(19):4497-4503.
- [3] CONSIGLIO E D. Hayes' handbook of pesticide toxicology [M]. Amsterdam: Elsevier Inc., 2010.
- [4] TIWARI M K, GUHA S. Kinetics of biotransformation of chlorpyrifos in aqueous and soil slurry environments[J]. Water Research, 2014, 51:73-85.
- [5] 顾欣, 刘艳薇, 王新谱, 等. 短波单细胞 (*Brevundimonas* sp.) A1A18 对碱性土壤毒死蜱污染的修复[J]. 生态环境学报, 2019, 28(1):181-189. (GU Xin, LIU Yanwei, WANG Xipu, et al. Repair of chlorpyrifos contamination in alkaline soil by single cell (*Brevundimonas* sp.) A1A18 [J]. Journal of Ecology and Environment, 2019, 28(1):181-189. (in Chinese))
- [6] 涂立俊. 铁碳微电解耦合人工湿地系统对百菌清和毒死蜱的去除研究[D]. 桂林: 广西师范大学, 2018.
- [7] 郝艾波. 电化学-人工湿地耦合模拟系统对毒死蜱降解特性的研究[D]. 延吉: 延边大学, 2019.
- [8] HOU J, ZHANG F, WANG P, et al. Enhanced anaerobic biological treatment of chlorpyrifos in farmland drainage with zero valent iron[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336:352-360.
- [9] 林瑾. 植物-微生物联合修复毒死蜱污染的土壤[D]. 福州: 福建农林大学, 2009.
- [10] 王其进. 生物催化/光催化联合降解毒死蜱的研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2011.
- [11] 金成. 仿生合成纳米 MnO_2 及其固定化酶降解毒死蜱特性的研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2013.
- [12] 陈永志, 彭永臻, 王建华, 等. A^2/O 曝气生物滤池工艺处理低 C/N 比生活污水脱氮除磷[J]. 环境科学学报, 2010, 30

- (10): 1957-1963. (CHEN Yongzhi, PENG Yongzhen, WANG Jianhua, et al. A²/O biological aerated filter process treatment of low C/N than domestic sewage nitrogen and phosphorus removal [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 30(10): 1957-1963. (in Chinese))
- [13] 戚姣琴. 生物膜电极与厌氧微生物耦合强化氯代硝基苯还原转化研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [14] 陈胜男. 铁碳微电解耦合蔬菜净化河道黑臭水的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [15] 鞠峰, 胡勇有. 铁屑内点解技术的强化方式及改进措施研究进展[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12): 2585-2594. (JU Feng, HU Yongyou. Advances in the study of strengthening methods and improving measures for internal solution of iron chips [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 31(12): 2585-2594. (in Chinese))
- [16] 田开放. 铁碳微电解耦合人工湿地系统对混合农药的去除研究[D]. 桂林: 广西师范大学, 2019.
- [17] 郑晓暄. 微生物/纳米铁耦合去除地下水有机物研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- [18] 王超, 周青, 侯俊, 等. 零价铁与微生物耦合系统强化农田排水脱氮效果研究[J]. 水资源保护, 2018, 34(2): 1-6. (WANG Chao, ZHOU Qing, HOU Jun, et al. Enhanced degradation of nitrogen in agricultural drainage by integrated zero-valent iron and microbiological treatment system[J]. Water Resources Protection, 2018, 34(2): 1-6. (in Chinese))
- [19] 侯俊, 次瀚林, 吕博文, 等. 典型人工纳米材料的水环境行为研究进展[J]. 水资源保护, 2017, 33(6): 1-8. (HOU Jun, CI Hanlin, LYU Bowen, et al. Research progress of water environment behavior of typical engineered nanomaterials [J]. Water Resources Protection, 2017, 33(6): 1-8. (in Chinese))
- [20] 李晓洁, 饶竹, 高冉, 等. 丙酮对地下水中极性有机磷农药测定方法有效性的改进[J]. 水资源保护, 2015, 31(4): 98-102. (LI Xiaojie, RAO Zhu, GAO Ran, et al. Improvement of method validity using acetone for determination of polar organophosphorus pesticides in groundwater [J]. Water Resources Protection, 2015, 31(4): 98-102. (in Chinese))
- [21] 武春媛, 陈楠, 李勤奋, 等. 毒死蜱降解菌及其降解机理研究进展[J]. 热带作物学报, 2011, 32(10): 1989-1994. (WU Chunyuan, CHEN Nan, LI Qinfen, et al. Advances in the study of chlorpyrifos degrading bacteria and its degradation mechanism [J]. Journal of Tropical Crops, 2011, 32(10): 1989-1994. (in Chinese))
- [22] 杨燕妮. ZVI-微生物耦合工艺降解氯代硝基苯微生物分子生态研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [23] ZHANG F, HOU J, MIAO L, et al. Chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol degradation in zero valent iron coupled anaerobic system: performances and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 254-263.
- [24] PUYOL D X, FLORES-ALSINA X, SEGURA Y, et al. Exploring the effects of ZVI addition on resource recovery in the anaerobic digestion process [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 703-711.
- [25] XU Y, WANG C, HOU J, et al. Application of zero valent iron coupling with biological process for wastewater treatment: a review [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2017, 4: 1-27.
- [26] 张杨. 零价铁、厌氧及联合处理法降解印染废水影响因素研究和机理分析[D]. 广州: 广州大学, 2013.
- [27] 万莉, 邹义龙, 弓晓峰, 等. 电增强零价铁强化厌氧氨氧化处理高氮养猪废水[J]. 环境科学研究, 2015, 28(8): 1302-1310. (WAN Li, ZOU Yilong, GONG Xiaofeng, et al. Electro-enhanced zero-valent iron anaerobic ammonia oxidation treatment of high-nitrogen pig wastewater [J]. Environmental Science Research, 2015, 28(8): 1302-1310. (in Chinese))
- [28] 周礼洋. 铁还原菌强化还原钝化零价铁降解地下水中氯代烃[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [29] TSAI J, CHOU F C, CHENG T C. Coupled acidification and ultrasound with iron enhances nitrate reduction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2/3): 743.
- [30] 林海转. 零价铁与微生物耦合强化含氮含硝基芳烃类污染物转化和降解研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [31] 李法云, 臧树良, 罗义. 污染土壤生物修复技术研究[J]. 生态学杂志, 2003, 22(1): 35-39. (LI Fayun, ZANG Shuliang, LUO Yi. Technology of bioremediation of contaminated soil [J]. Journal of Ecology, 2003, 22(1): 35-39. (in Chinese))
- [32] 缪晨霄. 人工浮岛技术对南海湿地水体净化作用的试验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.
- [33] 于少鹏, 王海霞, 万忠娟, 等. 人工湿地污水处理技术及其在我国发展的现状与前景[J]. 地理科学进展, 2004(1): 22-29. (YU Shaopeng, WANG Haixia, WAN Zhongjuan, et al. The status and prospect of sewage treatment technology of artificial wetland and its development in China [J]. Advances in Geography, 2004(1): 22-29. (in Chinese))
- [34] 姚梦琴. 植物-微生物联合修复农药污染土壤的技术研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017.
- [35] 赵李宁. 污染土壤生态修复技术研究[J]. 资源节约与环保, 2015(4): 149. (ZHAO Lining. Technical study on ecological restoration of contaminated soil [J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2015(4): 149. (in Chinese))
- [36] 程国玲, 李培军, 王凤友, 等. 多环芳烃污染土壤的植物与微生物修复研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 30-36. (CHENG Guoling, LI Peijun, WANG Fengyou, et al. Advances in phytoremediation and microbial remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soils [J]. Environmental Pollution Control Technologies and Equipment, 2003, 4(6): 30-36. (in Chinese))

(下转第 42 页)

- National Fiscal Research,2016(9):74-79. (in Chinese))
- [17] 边际. 克拉玛依市转型的探索与实践 解读“632”发展战略[J]. 中亚信息, 2013(10): 8-15. (BIAN Ji. Exploration and practice of the transformation of Karamay City interpretation of “632” development strategy [J]. Central Asia Information,2013(10):8-15. (in Chinese))
- [18] 吴丹. 中国经济发展与水资源利用脱钩态势评价与展

- 望[J]. 自然资源学报,2014,29(1):46-54. (WU Dan. Evaluation and prospect on the decoupling trend of economic development and water resource utilization in China[J]. Journal of Natural Resources,2014,29(1):46-54. (in Chinese))

(收稿日期:2020-06-27 编辑:王 芳)

(上接第 20 页)

- [37] 唐小燕. 回流人工湿地对毒死蜱等农药去除途径和生物降解机制研究[D]. 广州:暨南大学,2017.
- [38] 张利,刘红玉,曾光明,等. 一株毒死蜱降解菌的分离鉴定及降解性能研究[J]. 环境工程学报,2008,2(10): 1421-1424. (ZHANG Li,LIU Hongyu,ZENG Guangming, et al. Isolation, identification and degradation of chlorpyrifos [J]. Journal of Environmental Engineering, 2008,2(10):1421-1424. (in Chinese))
- [39] SUBRAMANIAN M, KANNAN A. Photocatalytic degradation of phenol in a rotating annular reactor [J]. Chemical Engineering Science,2010,6:2727-2740.
- [40] YAMASHITA H, HARADA M. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂ [J]. Catalysis Today, 2003, 84 (3/4): 191.
- [41] WALIA S, DUREJA P, MUKERJEE S K. New photodegradation products of chlorpyrifos and their detection on glass, soil, and leaf surfaces[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1998, 17

(2):183-188.

- [42] 丁蕊,赵峰. 光催化耦合微生物同步降解污染物[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1154-1158. (DING Rui, ZHAO Feng. Simultaneous degradation of pollutants by photocatalytic coupled microorganisms [J]. Chemical Progress, 2017, 29(9): 1154-1158. (in Chinese))
- [43] MARSOLEK M D, TORRES C I, MARTINA H, et al. Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor [J]. Biotechnology & Bioengineering, 2008, 101(1): 83-92.
- [44] 熊厚锋. 可见光催化氧化—生物降解直接耦合技术降解四环素废水的效能与作用机制[D]. 长春:吉林大学,2017.
- [45] ZHANG Y, LIU H, SHI W X, et al. Photobiodegradation of phenol with ultraviolet irradiation of new ceramic biofilm carriers[J]. Biodegradation, 2010, 21(6): 881-887.
- [46] ZHANG Yongming, WANG Lei, RITTMANN B E. Integrated photocatalytic-biological reactor for accelerated phenol mineralization [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 86(6): 1977-1985.

(收稿日期:2020-06-01 编辑:王 芳)

· 征稿启事 ·

“粤港澳大湾区水问题研究”专题征稿启事

粤港澳大湾区是我国开放程度最高、经济活力最强的区域之一,在国家发展大局中具有重要战略地位。2015年,国家发展改革委员会、外交部和商务部联合发布《推动共建丝绸之路经济带和 21 世纪海上丝绸之路的愿景与行动》,其中明确提出了“打造粤港澳大湾区”,而加强粤港澳大湾区水资源调度与管理、水环境污染治理,保障水资源、水环境安全,是粤港澳大湾区城市群可持续发展的前提和基础。在此背景下,《水资源保护》编辑部发起“粤港澳大湾区水问题研究”专题征稿活动。编辑部特邀中山大学陈晓宏教授、广东省水利水电科学研究院邱静教授级高工、华南理工大学黄国如教授担任“粤港澳大湾区水问题研究”专题主持人,欢迎相关专家学者们积极参加讨论,踊跃投稿。

一、征稿范围:粤港澳大湾区水资源调度与管理、饮用水水源地建设等水资源安全保障研究;粤港澳大湾区河湖系统治理、防洪(潮)排涝体系建设、河口水文水资源监测;粤港澳大湾区江河污染治理、污染物排放总量控制;粤港澳大湾区海洋资源环境保护研究;粤港澳大湾区重要江河水环境保护和水生生物资源养护研究;粤港澳大湾区重污染河流系统治理、城市黑臭水体环境综合整治、绿色生态水网构建;粤港澳大湾区农业面源污染问题研究;粤港澳大湾区其他水问题研究。

二、征稿时间:即日起至 2021 年 6 月 30 日

三、论文格式与投稿网址:同《水资源保护》正刊文章,具体要求见 <http://jour.hhu.edu.cn/szybh/ch/index.aspx>。投稿时请注明“粤港澳大湾区水问题研究”专题征稿。

本刊编辑部