科学通报 2009 年 第 54 卷 第 13 期: 1880 ~ 1884
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

有机氯脱氯转化的铁还原菌与铁氧化物界面的交互反应

李晓敏[①②⑤], 李永涛[③], 李芳柏[①*], 周顺桂[①*], 冯春华[④], 刘同旭[①]

① 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650;
② 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;
③ 华南农业大学资源与环境学院, 广州 510642;
④ 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510641;
⑤ 中国科学院研究生院, 北京 100039
* 联系人, E-mail: cefbli@soil.gd.cn; sgzhou@soil.gd.cn

2008-10-25 收稿, 2009-04-14 接受
国家自然科学基金资助项目(批准号: 40601043, 40771105)

摘要 脱色希瓦氏菌(*Shewanella decolorationis*, S12)是一株异化铁还原菌, 在厌氧条件下能够以三价铁(Fe(Ⅲ))为末端电子受体, 将其还原成亚铁(Fe(Ⅱ)). 本研究以脱色希瓦氏菌、铁氧化物(α-FeOOH)与有机氯(三氯甲烷和五氯酚)三者为基本要素, 构建了一个有机氯脱氯转化的铁还原菌-针铁矿界面交互反应体系. 结果表明, S12 对照体系的直接脱氯效果较弱, α-FeOOH 非生物体系具有一定的脱氯效果, S12+α-FeOOH 交互反应体系的脱氯转化动力学显著提高. 体系中铁物种浓度的变化和氧化还原性能的表征结果显示, 铁还原菌 S12 促进界面脱氯转化的主要原因是 S12 能够有效促进吸附态 Fe(Ⅱ)的生成, 并持续提高体系的还原能力. 这些结果将为铁还原菌-铁氧化物界面可还原性毒害物的脱毒转化研究提供借鉴.

关键词
交互反应
还原脱氯
铁还原菌
针铁矿
三氯甲烷
五氯酚

有机氯(chlorinated organic compounds)是一类重要的土壤与地下水污染物, 具有难降解性、生物积累性、致癌致畸性、内分泌干扰性等特性, 目前其污染已经威胁到农产品安全[1]与人类健康[2], 有机氯的迁移转化已成为国际土壤科学与环境化学的研究热点. 三氯甲烷[3](chloroform, CF)和五氯酚[4](pentachlorophenol, PCP)是典型的有机氯污染物. 五氯酚广泛存在于南方稻田土壤和水体中. 有机氯的毒性主要来源于其分子结构上的氯原子, 脱除氯原子能显著降低其生物毒性与环境风险.

厌氧条件下, 还原脱氯是土壤有机氯降解的重要途径. 研究表明, 水稻土、潮土中有机氯含量明显低于旱地土壤[5]. 吸附态与络合态Fe(Ⅱ)物种被认为是有机氯脱氯转化的活性物种, 在厌氧环境下通过电子传递作用促进有机氯的还原脱氯过程[6,7]. 然而, 铁在自然环境中通常以难溶的Fe(Ⅲ)氧化物形式存在. 土壤中Fe(Ⅲ)还原溶解生成Fe(Ⅱ), 主要是由特定的异化铁还原微生物驱动的酶促反应. 异化铁还原细菌(dissimilatory iron-reducing bacteria)能够氧化葡萄糖、有机酸等电子供体, 并通过呼吸作用将电子转移至细胞外的铁氧化物表面, 将Fe(Ⅲ)还原成Fe(Ⅱ), 从中获得能量[8].

土壤界面生物与非生物交互反应过程是土壤化学研究的重要热点与难点. 土壤界面有机氯等可还原性毒害物的脱毒转化过程是一个界面交互反应过程, 关键活性物种是吸附态 Fe(Ⅱ). 铁氧化物发生异

引用格式: 李晓敏, 李永涛, 李芳柏, 等. 有机氯脱氯转化的铁还原菌与铁氧化物界面的交互反应. 科学通报, 2009, 54: 1880~1884
Li X M, Li Y T, Li F B, et al. Interactively interfacial reaction of iron-reducing bacterium and goethite for reductive dechlorination of chlorinated organic compounds. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0475-x

化还原溶解，并使得有机氯发生化学脱氯反应过程，实现了铁氧化物异化还原溶解与化学脱氯相结合的交互反应.

本研究以α-FeOOH(针铁矿)、脱色希瓦氏菌[9](*Shewanella decolorationis*, S12)和有机氯(三氯甲烷和五氯酚)，构建“铁还原菌-针铁矿-有机氯”交互反应体系. 重点考察这一交互反应体系中有机氯的脱氯转化效果，并探讨其交互反应机制.

1 实验与材料

脱色希瓦氏菌S12[9]由广东省微生物研究所提供. α-FeOOH的制备方法见文献[10]. S12+α-FeOOH交互反应体系的成分包括乳酸钠 10 mmol，三氯甲烷 0.067 mmol或五氯酚 0.076 mmol，α-FeOOH 50 mmol，超纯水定容至 1 L，pH 7.0. 在30℃的LB培养基好氧培养 12 h的菌体经 7000 r/min离心 20 min，无菌超纯水洗涤重悬浮，此操作重复 3 次，最终配成一定浓度的菌悬液，终浓度为 7×10^8 个细胞/mL的菌体接种于反应体系中. 此外，设计两组对照体系：非生物反应体系中不含S12 菌体；生物反应体系中不含α-FeOOH.

反应体系分装于 25.2 mL的西林瓶中，用高纯氮充气 1 h排氧，然后用橡胶塞压紧，并立即压铝盖密封. 样品置于厌氧培养箱中(30±1)℃静置培养. 每隔一段时间取样，测定样品中目标物、氯离子和吸附态Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)浓度. 每个样品设 3 个重复，样品经 7000 r/min离心去除菌体和铁氧化物后，取上层清液测定其中氯离子浓度，采用离子色谱仪(Dionex ICS-90)，配备离子色谱柱(IonPac AS14A 4×250 mm)，流动相为$Na_2CO_3/NaHCO_3$ 缓冲溶液，流速为 1.0 mL/min. 目标物和Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)浓度的测试方法见参考文献[7,10].

采用循环伏安方法(CV)与传统的三电极体系测试交互反应体系中的活性铁物种的氧化还原电位. 将活化后的 S12 菌体接种于含有石墨毡电极的灭菌反应槽(75 mL)中，反应槽内含有 2 g/L 葡萄糖；2.5 g/L $NaHCO_3$；0.678 g/L NaH_2PO_4；0.25 g/L NH_4Cl；0.1 g/L KCl；0.1 mol/L PBS(pH 7.0)；维生素储液(10 mL)；微量元素储液(10 mL). 经过 24 h，菌体在石墨毡电极形成生物膜后，倒掉溶液. 往反应槽内加入含α-FeOOH 90 mmol/L 和乳酸钠 10 mmol/L 的 PBS 溶液(0.1 mol/L, pH 7.0)共 75 mL. 以此石墨毡电极为工作电极，灭菌后的饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，另外一块石墨毡电极作为对电极放在另外一个反应槽里面，两块石墨毡电极大小相同(4.5 cm × 4.5 cm)，两个反应槽用阳离子交换膜连接.

2 结果与讨论

2.1 有机氯脱氯转化动力学与氯离子生成

图 1 显示，3 个体系中三氯甲烷与五氯酚的还原转化速率为 S12+α-FeOOH＞α-FeOOH＞S12. S12 对照体系中还原转化速率很小，三氯甲烷和五氯酚的一级转化动力学常数 k 分别为 0.0011 h^{-1}(R = 0.895)和 0.0007 h^{-1}(R = 0.968)；α-FeOOH 非生物对照体系具有一定的有机氯转化效果，三氯甲烷和五氯酚的一级转化动力学常数 k 分别为 0.0058 h^{-1}(R = 0.985)和 0.0045 h^{-1}(R = 0.883)；S12+α-FeOOH 交互反应体系中有机氯转化速率明显高于两个对照体系，三氯甲烷和五氯酚的一级转化动力学常数 k 值分别为 0.0135 h^{-1}(R=0.989)和 0.0094 h^{-1}(R=0.978).

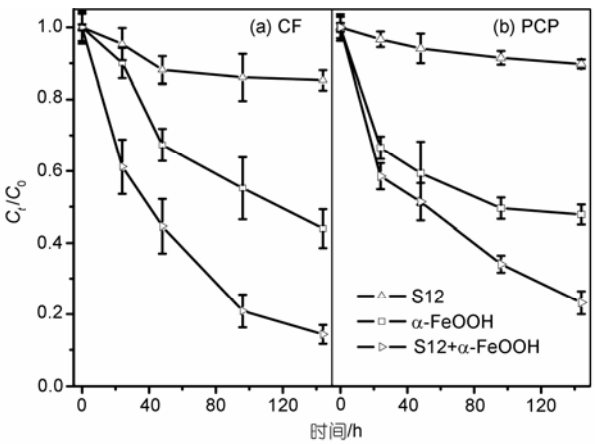


图 1 有机氯脱氯转化动力学

(a) CF(三氯甲烷); (b) PCP(五氯酚)

三氯甲烷和五氯酚的脱氯转化过程中氯离子的浓度变化如图 2 所示. 为了排除反应体系所带来的氯离子干扰，必须扣除菌体、目标物、缓冲体系等带进反应体系的氯离子背景值和针铁矿还原溶解所产生的氯离子背景值. 与有机氯脱氯转化动力学类似，3 个体系氯离子产生量随时间变化规律为S12+α-FeOOH > α-FeOOH > S12. S12 对照体系只能检测到微量的氯离子(<0.01 mmol/L)；S12＋α-FeOOH交互反应体系的氯离子浓度是α-FeOOH对照体系的 2 倍以上. 随着反应时间的增加，α-FeOOH对照体系与S12+α-FeOOH交互反应体系中氯离子浓度均呈上升

趋势; 而S12 对照体系中氯离子浓度没有明显变化. 反应 144 h时, S12, α-FeOOH, S12+α-FeOOH 3 个体系中三氯甲烷的脱氯率分别为 4.2%, 12.0%, 29.3%; 而五氯酚的脱氯率分别为 2.3%, 12.4%, 24.8%. 已有一些文献证明, 某些铁还原菌能够通过胞外呼吸作用直接以某些有机氯作为电子受体, 有机氯接受电子而直接还原脱氯 [8]. 例如, Picardal等 [11]证实了厌氧条件下, 腐败希瓦氏菌 200 可以通过呼吸链上的细胞色素c催化四氯化碳还原成三氯甲烷. 从图 1 和图 2 的结果可以推断, S12 对三氯甲烷和五氯酚的直接脱氯效果微弱, 但是α-FeOOH与 S12 相互作用能显著提高还原脱氯速率.

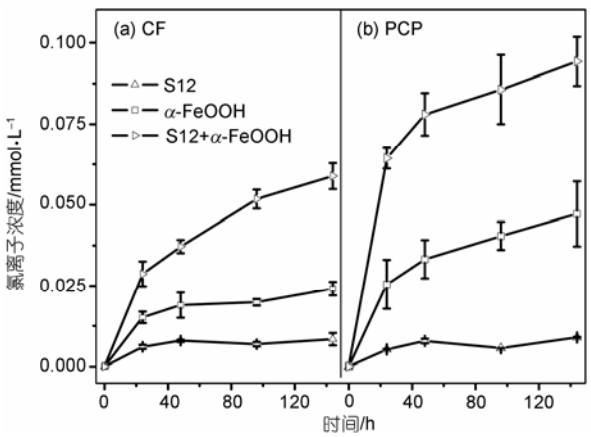


图 2 有机氯脱氯转化过程中氯离子的生成动力学

(a) CF(三氯甲烷); (b) PCP(五氯酚)

2.2 吸附态 Fe(Ⅱ)生成与电化学表征

S12+α-FeOOH 交互反应体系具有较高的还原脱氯能力, 可以从吸附态 Fe(Ⅱ)的大量生成及其氧化还原电位的降低两个方面加以解释.

图 3 显示铁氧化物异化还原溶解过程中吸附态 Fe(Ⅱ/Ⅲ)的浓度变化. α-FeOOH对照体系中, 针铁矿能够被有机酸还原溶解产生有一定量的吸附态 Fe(Ⅱ)(<1.5 mmol/L)[7]; S12+α-FeOOH交互反应体系中吸附态Fe(Ⅱ)与Fe(Ⅲ)的浓度显著高于两个对照体系. 随着反应时间的增加, S12+α-FeOOH体系中吸附态Fe(Ⅱ)浓度呈现持续上升趋势, 这说明S12 能有效促进α-FeOOH的还原溶解生成大量的Fe(Ⅱ); 而α-FeOOH非生物体系中吸附态Fe(Ⅱ)呈先升后降的趋势, 这可能因为反应过程中吸附态Fe(Ⅱ)作用于三氯甲烷和五氯酚的还原脱氯而被消耗掉.

采用循环伏安方法测定反应体系中活性铁物种的氧化还原电位, 如图4 所示. S12 对照体系、α-FeOOH 非生物体系以及两者混合的起始点, 其 CV 图如图 4 中 0 h 所表示的线; S12 对照体系、α-FeOOH 非生物体系在 144 h 内其 CV 图无明显变化. 而 S12+α-FeOOH 交互反应体系, 经过 24 h 反应后发现, 在 0.104 V(标准电位为 0.345 V)和−0.346 V(标准电位为 −0.105 V)处出现了一对新的氧化还原峰, 此对峰是由 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)活性铁物种引起的; 随着反应时间的推移, 此对峰的峰强增大, 峰的位置不断负移; 144 h 时其氧化峰偏移至 0.068 V(标准电位为 0.309 V), 还原峰偏移至−0.491 V(标准电位为 0.25 V). 这表明 S12+α-FeOOH 交互反应体系中, 吸附态 Fe(Ⅱ)的数

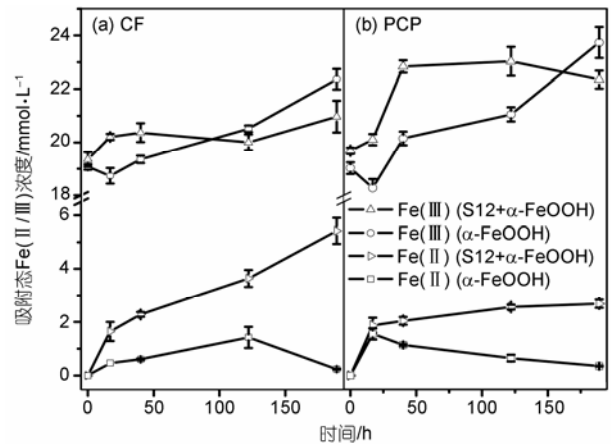


图 3 铁氧化物异化还原溶解过程中吸附态 Fe(Ⅱ/Ⅲ)的生成动力学

(a) CF(三氯甲烷); (b) PCP(五氯酚)

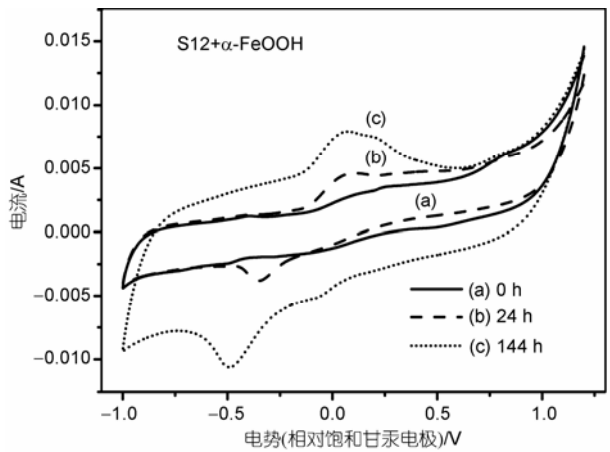


图 4 S12+α-FeOOH 体系中电极随时间变化的 CV 图

扫描速度为 20 mV/s

量不断增多，还原能力越来越强. 由此可见，S12 还原α-FeOOH 生成的吸附态 Fe(Ⅱ)具有较强的还原能力，这是 S12+α-FeOOH 交互反应体系具有较高有机氯还原脱氯效率的主要原因.

2.3 交互反应机制探讨

McCormick等 [12]报道，还原环境下可以通过微生物介导的生物途径和矿物介导的非生物途径来促进四氯化碳的还原脱氯. 一方面，某些铁还原菌可以将有机氯作为末端电子受体，直接使其还原脱氯 [11]；另一方面，微生物铁呼吸产生的吸附态Fe(Ⅱ)可以还原有机氯 [13]. 吸附于铁氧化物表面的Fe(Ⅱ)能够通过非生物途径还原有机氯，这是因为吸附态Fe(Ⅱ)中心周围的电子云密度增加，提高了脱氯转化的自发性 [13]；而且吸附态Fe(Ⅱ)的氧化还原电位明显低于溶解态Fe(Ⅱ)的 [14,15]. 图 4 的结果为这一推论提供了直接的实验证据.

因此，脱色希瓦氏菌 S12＋α-FeOOH 界面交互反应体系中，三氯甲烷和五氯酚还原脱氯转化的主要活性物种是具有脱氯活性的吸附态 Fe(Ⅱ)，S12 则作为有机氯脱氯转化的驱动力. 其三者之间的交互反应机制如图 5 所示. 首先，铁还原菌通过其特征酶的氧化电子供体；氧化过程中产生的电子通过呼吸链传递给α-FeOOH 表面的 Fe(Ⅲ)，使其还原成吸附态 Fe(Ⅱ)，这是一个生物转化过程. 然后，吸附态 Fe(Ⅱ)与有机氯反应，吸附态 Fe(Ⅱ)失去电子，自身

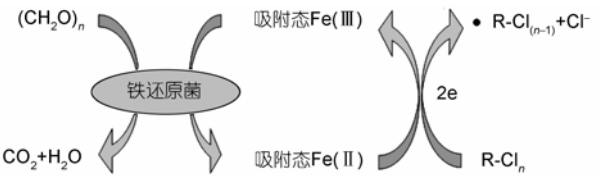


图 5 有机氯脱氯转化的铁还原菌-铁氧化物界面交互反应机制示意图

被氧化成 Fe(Ⅲ)；而有机氯则获得电子，并脱下一个氯离子，这是一个化学转化过程. 由此，铁氧化物界面发生了铁还原菌介导的异化还原溶解，并使得有机氯发生了铁物种介导的化学脱氯反应，这就形成了生物与非生物的交互反应过程.

3 结论

脱色希瓦氏菌 S12＋α-FeOOH 界面交互反应体系中，三氯甲烷和五氯酚的还原脱氯转化速率明显高于 S12，α-FeOOH 对照体系. 交互反应体系具有较高的还原脱氯能力的主要原因是 S12 与α-FeOOH 相互作用，生成大量的吸附态 Fe(Ⅱ)，并促进铁物种的氧化还原电位持续降低，还原活性持续提高. 这一体系可为深入揭示自然环境中可还原性毒害物的脱毒转化过程研究提供理论依据，也可为可还原性毒害物污染环境的修复与治理技术的开发提供依据. 今后应进一步加强铁还原菌特定活性酶系、交互反应体系电子转移途径等方面的研究.

参考文献

1 Gao H J, Jiang X, Wang F, et al. Residual levels and bioaccumulation of chlorinated persistent organic pollutants (POPs) in vegetables from suburb of Nanjing, People's Republic of China. Bull Environ Contam Toxicol, 2005, 74: 673—680[DOI]

2 Wong M H, Leung A O W, Chan J K Y, et al. A review on the usage of POP pesticides in China, with emphasis on DDT loadings in human milk. Chemosphere, 2005, 60: 740—752[DOI]

3 Feng J, Lim T. Pathways and kinetics of carbon tetrachloride and chloroform reductions by nano-scale Fe and Fe/Ni particles: Comparison with commercial micro-scale Fe and Zn. Chemosphere, 2005, 59: 1267—1277[DOI]

4 Tai C, Jiang G B. Dechlorination and destruction of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol using hydrogen peroxide as the oxidant catalyzed by molybdate ions under basic condition. Chemosphere, 2005, 59: 321—326[DOI]

5 Wang L G, Zhao Z H, Jiang X, et al. Assessment of pesticide residues in two arable soils from the semi-arid and subtropical regions of China. Environ Monit Assess, 2005, 109: 317—328[DOI]

6 Li F B, Wang X G, Liu C S, et al. Reductive transformation of pentachlorophenol on the interface of subtropical soil colloids and water. Geoderma, 2008, 148: 70—78[DOI]

7 Li F B, Wang X G, Li Y T, et al. Enhancement of the reductive transformation of pentachlorophenol by polycarboxylic acids at the iron oxide-water interface. J Colloid Interface Sci, 2008, 321: 332—341[DOI]

8 Lovley D R, Holmes D E, Nevin K P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. Adv Microb Physiol, 2004, 49: 219—286[DOI]

9 Xu M Y, Guo J, Cen Y H, et al. *Shewanella decolorationis* sp. nov., a dye-decolorizing bacterium isolated from activated sludge of a

waste-water treatment plant. Int J Syst Evol Microbiol, 2005, 55: 363—368[DOI]
10 Li X M, Zhou S G, Li F B, et al. Fe(III) oxide reduction and carbon tetrachloride dechlorination by a newly isolated *Klebsiella pneumoniae* strain L17. J Appl Microbiol, 2009, 106: 130—139[DOI]
11 Picardal F W, Arnold R G, Couch H, et al. Involvement of cytochromes in the anaerobic biotransformation of tetrachloromethane by *Shewanella putrefaciens* 200. Appl Environ Microbiol, 1993, 59: 3763—3770
12 McCormick M L, Bouwer E J, Adriaens P. Carbon tetrachloride transformation in a model iron-reducing culture: relative kinetics of biotic and abiotic reactions. Environ Sci Technol, 2002, 36: 403—410[DOI]
13 Amonette J E, Workman D J, Kennedy D W, et al. Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite. Environ Sci Technol, 2000, 34: 4606—4613[DOI]
14 Stumm W. Chemistry of the Solid-water Interface: Processes at the Mineral-water and Particle-water Interface in Natural Systems. New York: John Wiley & Sons, 1992
15 Zegeye A, Ruby C, Jorand F. Kinetic and thermodynamic analysis during dissimilatory γ-FeOOH reduction: Formation of green rust 1 and magnetite. Geomicrobiol J, 2007, 24: 51—64[DOI]

·动 态·

量子计算第一步: 合成和控制预定的量子态

量子力学在过去的一个世纪获得了长足的发展. 其中许多反直觉的预言(如不确定性原理、叠加态和纠缠态)已经在物理学的各个分支领域被实验所证实. 近年来, 人们认识到有些看似荒谬的理论在许多领域也有其应用价值, 如: 量子密码术和量子计算等. 这一认识激发了科学家对于"量子态加工技术"的兴趣, 这些技术很可能在未来的量子计算中发挥作用. 一般认为, 量子力学主要对原子、原子核和电子等微观系统起作用, 但最近的研究表明, 在人工设计的超导线路(微米或毫米尺寸)中, 量子力学行为也能得到控制. 由超导电感和电容组成的线性谐振器是最简单的超导量子线路, 它可以接受一个一个的(微波频率)光子注入并存储这些光子. 另外一种超导量子线路是使用约瑟夫森(Josephson)结(作为非线性电感)构成的量子比特(qubit), Josephson qubit 是一个双态系统, 具有基态|g〉和激发态|e〉.

最近, 来自美国加州大学(Santa Barbara)的 Max Hofheinz 等人将上述超导谐振器与超导量子比特耦合, 在谐振器中制备出了事先设计好的量子态. Josephson qubit 在耦合中起一个"光子铲车"的作用, 将光子一个接一个地装入谐振器. 研究者使用新构建的装置, 在装载每一个光子的过程中, 不仅控制 qubit 中叠加态的幅值, 也控制基态|g〉和激发态|e〉的相对位相, 如精确装载波函数为 $(1/\sqrt{2})(|g\rangle - i|e\rangle)$ 的叠加态. 最终, 在谐振器中得到了多种复合 N-光子态, 它们分别满足事先对终态的设计. Hofheinz 等人应用 Wigner 层析法使各种终态成为可见. 在医学诊断中使用的"X 射线-CT" 或"核磁共振", 可以采用 Wigner 层析法通过不同视角的大量测量(使用全同的 qubit 作为终态诊断的探针, 卸载谐振器的 N-光子态)重构量子态的图像.

这项研究最值得注意的进展在于: 在谐振器中产生的目标终态, 完全是预先设计好的, 研究者将其定量表示为 Wigner 函数. 在研究报告中, 作者分别展示了根据 Wigner 函数作出的计算机模拟图像和根据实测得到的 Wigner层析图像. 两种图像看上去几乎没有差别. 这意味着所合成的目标终态具有高保真度, 从而满足了实现量子计算的先决条件. 此外, 作者在此次研究中所实施的量子比特与谐振器之间的耦合, 也为未来量子计算中的逻辑门操作提供了技术基础. 目前尚存的问题是在超导线路中的量子退相干问题. 在接下来的工作中, 需要改进线路设计, 减少线路材料中的缺陷数, 进一步弄懂退相干的机制.

(戴闻 编译自 Nature, 2009, (459): 516, 546)