

覆膜态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在厌氧条件下生物降解 苯和甲苯的初探

刘雪瑜, 刘菲, 陈鸿汉, 张晓然, 夏凡

(中国地质大学 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要:天然条件下氯代烃的污染经常会与石油烃的污染共存,对于这种混合污染羽的治理,第一步采用粒状铁还原氯代烃,后续利用微生物和第一步产生的副产物生物降解石油烃。苯系物是石油烃中毒性较大、存留时间较长的污染物,本文利用批实验的方法研究了厌氧条件下用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 覆膜于石英砂表面的 $\text{Fe}(\text{III})$ 作为电子受体降解苯和甲苯。结果表明, $\text{Fe}(\text{III})$ 作为电子受体时苯和甲苯能够发生厌氧生物降解,经过驯化后苯和甲苯的降解速度明显加快。降解实验表明甲苯的降解速度比苯的降解速度快,苯降解的半衰期是 4.02 d,甲苯降解的半衰期是 3.81 d。

关键词:覆膜态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 厌氧降解; 苯; 甲苯; 铁还原作用

中图分类号: P578.4 X74

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0529-06

Anoxic biodegradation of benzene and toluene in the presence of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -coated sand

LIU Xue-yu, LIU Fei, CHEN Hong-han, ZHANG Xiao-ran and XIA Fan

(School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Petroleum hydrocarbon and chlorinated hydrocarbon multi-plumes usually coexist under nature conditions. The disposal of the contaminated plume is focused on the utilization of the products from granular iron permeable reactive barriers (PRBs) which can remove chlorinated hydrocarbons as the electron acceptor to biodegrade BTEX in the aquifer. Benzene and toluene are the most toxic compounds and tend to exist for a long time in the aquifer. This study focused on the biodegradation of benzene and toluene by using $\text{Fe}(\text{III})$ from the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -coated sand under anoxic conditions. Data obtained show that the biodegradation of benzene and toluene occurs when $\text{Fe}(\text{III})$ is used as the only electron acceptor. After incubating, the rate of biodegradation will obviously increase. The biodegradation experiment indicates that the biodegradation rate of toluene is faster than that of benzene. The half life of benzene and toluene are 4.02 and 3.81 days respectively.

Key words: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -coated sand; anoxic biodegradation; benzene; toluene; $\text{Fe}(\text{III})$ reduction

天然条件下氯代烃的污染经常会与石油烃的污染共存,苯系物作为石油烃的组分,经常在地下水中检出,由于其具有溶解度高、毒性大等特点,其处理技术日益受到人们的关注。近年来,苯系物的好氧生物降解已经得到学者的验证,降解机理也已经探明,然而它在实际工程运用中存在溶解氧易耗、成本高等弊端,因此目前研究苯系物降解的重点已转向厌氧生

物降解。

苯系物的厌氧生物降解最早是在 1980 年提出的,随后人们发现了 NO_3^- 、 $\text{Mn}(\text{IV})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 SO_4^{2-} 和 CO_2 等作为电子受体存在时,苯系物均可能发生厌氧生物降解(Kazumi *et al.*, 1997)。最初,由于苯系物的厌氧生物降解具有易溶、反应速率快等特点,人们主要对存在 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 时的厌氧生物降解

收稿日期: 2007-08-08, 修订日期: 2007-10-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40372109, 40572146), 国家科技部资助项目(2006DFA21180)

作者简介: 刘雪瑜(1981-), 女, 汉族, 硕士研究生, 主要从事地下水污染机理研究; 通讯作者: 刘菲, 女, 副教授, 主要从事环境污染机理、环境监测等领域的研究, E-mail: feiliu@cugb.edu.cn.

进行研究,对于通常以沉淀形式存在的 $\text{Fe}(\text{III})$,则采用加入 NTA、EDTA 等物质与 $\text{Fe}(\text{III})$ 结合,促进 $\text{Fe}(\text{III})$ 的溶解,进而增加它的生物利用率(Lovley *et al.*, 1989),以达到快速降解的目的(Lovley *et al.*, 1996),或是加入腐殖质酸作为电子穿梭载体,促进苯系物降解(Lovley *et al.*, 1994; Coates *et al.*, 1996)。

目前,铁还原细菌在地下水污染修复方面的重要作用已经越来越受到人们的重视,经许多研究证实,即使在地面以下 250 m,依然有 $\text{Fe}(\text{III})$ 被铁还原菌还原的现象(Lovley *et al.*, 1990),而地下环境中存在大量的 $\text{Fe}(\text{III})$ 可以作为污染物生物降解的潜在电子受体库(Hunt *et al.*, 1997; Kao *et al.*, 2003)。大量研究表明,一些铁还原菌能够以 $\text{Fe}(\text{III})$ 为唯一的电子受体来氧化多种有机物质,并从中获得生长的能量(谭盈盈等, 2002)。铁还原菌的最大特点是能在厌氧环境中利用水系及沉积物中普遍存在的 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物及 $\text{Fe}(\text{III})$ 氢氧化物作为电子受体,用以氧化有机质获取能量(谢先德等, 2001)。

苯系物降解和 $\text{Fe}(\text{III})$ 减少的化学计量学表明,在沉积岩中 $\text{Fe}(\text{III})$ 是苯氧化的唯一电子受体(Lovley *et al.*, 1994)。但是,在土壤、地下水和水域沉积物中, $\text{Fe}(\text{III})$ 均是以沉积岩的形式存在。为了寻找更经济有效的处理措施,使铁的存在形式更接近于渗透反应格栅的出水状况,以便于利用渗透反应格栅的产物,本实验采用覆膜态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为电子受体进行微生物培养驯化,选定苯和甲苯作为第一基质,来研究苯系物的厌氧生物降解,为化学和生物两种技术连用处理混合污染羽奠定实验基础。

1 实验

1.1 实验原理

电子受体采用覆膜态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶液中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度始终保持溶解沉淀平衡,提供恒定浓度的电子受体,避免厌氧降解反应受到电子受体浓度变化的影响。对于本实验来说,苯和甲苯就是电子供体, $\text{Fe}(\text{III})$ (即 $\text{Fe}(\text{OH})_3$) 就是电子受体,微生物作为电子传递者,在厌氧条件下发生降解。在异化型铁还原菌的作用下, $\text{Fe}(\text{III})$ 被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$,同时耦联有机物的降解,使有机污染物转化为 CO_2 , $\text{Fe}(\text{II})$ 遇氧后,又可在铁氧化菌的作用下生成 $\text{Fe}(\text{III})$ 。利用 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 之间的转化,达到去除苯和甲苯的目的。在微生物存在的情况下,厌氧降解反应方程式如下。苯的降解: $\text{C}_6\text{H}_6 + 30 \text{Fe}(\text{III}) + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 30 \text{Fe}(\text{II}) + 6 \text{CO}_2 + 30 \text{H}^+$, 甲苯的降解: $\text{C}_7\text{H}_8 + 36 \text{Fe}(\text{III}) + 21 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 36 \text{Fe}(\text{II}) + 7 \text{HCO}_3^- + 43 \text{H}^+$ 。对于这种混合污染羽的治理,第一步采用粒状铁还原氯代烃,后续利用微生物和第一步产生的副产物生物降解石油烃。

1.2 实验材料

(1) 接种土壤及模拟地下水

接种土壤取自辽宁省某油田的石油污染土,其物化性质

如下: 氮 1.00 mg/kg, Eh 值 200 mV, pH 值 7.99, 总氮 0.42 g/kg, 有机碳含量 48.53 g/kg, 有机质含量 83.70 g/kg, 碳氮比 112.3, 硝态氮含量 1.34 g/kg。考虑到污染土长期处于污染状态,应该含有大量丰富的厌氧降解微生物,加入无机营养和微量元素在厌氧环境中培养 4 个周期,使微生物得到富集,然后加入 $\text{Fe}(\text{III})$ 和目标污染物,驯化 4 个周期,使铁还原菌得到定向富集。实验用水采用模拟地下水,其组分是用去离子水配制的 110 mg/L 的 CaCO_3 , 目的是避免 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的干扰。

(2) 基础培养液

无机盐营养组分: K_2HPO_4 (17.8 mg/L), Na_2HPO_4 (21.8 mg/L), MgSO_4 (11.0 mg/L), FeCl_3 (0.15 mg/L), NaHCO_3 (1.0 mg/L), CaCl_2 (27.5 mg/L)。

微量元素培养液组分: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.198 mg/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.238 mg/L), ZnCl_2 (0.136 mg/L), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.17 mg/L), H_3BO_3 (0.06 mg/L), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.24 mg/L)。

(3) 化学试剂

苯(99%)和甲苯(99.5%)均为分析纯,北京北化精细化学品有限公司出品。

(4) 覆膜态 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的石英砂的制备

制备方法参见 Elizabeth 等(1998) 细石英砂(0.5~0.6 mm)用 10% 的 HNO_3 溶液和去离子水连续冲洗,然后再用 0.5 mol/L NaOH 溶液和去离子水再次洗净,在 90℃ 的烘箱中烘干。部分纯石英砂放入含 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 酸性溶液(用去离子水配制而成)的烧瓶中进行膜化处理。烧瓶放在振荡台上振荡,其浓度用 0.5 mol/L NaOH 缓慢滴定到 pH = 4.5~5.0,将此悬浮液振荡 24~36 h 以确保全部石英砂覆有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面膜,然后用去离子水将膜化 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的石英砂漂净,在 90℃ 烘箱中烘干,再洗净再烘干重复几次便可。

1.3 仪器和测试条件

(1) 仪器

测试仪器有 HP-6890 气相色谱仪、HP-7694 自动进样器、恒温水箱、厌氧培养箱、紫外分光光度计。

(2) 测试条件

采用气相色谱仪测试苯和甲苯的质量浓度,FFAP 弹性石英毛细管色谱柱,进样口温度 160℃,检测器(FID)温度 260℃,炉温初始温度 70℃,停留 1 min,以 10℃/min 的速率升温至 150℃,色谱柱流速 1.5 mL/min,分流比 2:1,以氮气为载气,载气流量约 3 mL/min。

顶空部分:瓶区 60℃,定量环 65℃,传输线 70℃,注射时间 1.00 min,振荡时间 3 min。

1.4 实验过程

(1) 微生物的培养

培养实验采用 1 L 的广口瓶,加入无机营养液和油污土,水土体积比为 4:1。在混和电子受体环境中各种厌氧微生物得到定向富集,培养好的微生物含有能使苯和甲苯降解的微

生物。在以 $Fe(III)$ 作为电子受体时,需要对培养好的菌种进行驯化,不适应目标污染物的微生物被淘汰掉,适应目标污染物的微生物在新的环境中被保留下来,逐渐适应新的环境,定向富集,提高降解效率。

(2) 微生物的驯化

将 250 mL 培养好的菌液、覆有 $Fe(OH)_3$ 表面层的石英砂加入到 500 mL 的培养瓶中,然后将苯或甲苯分别加入培养瓶中,用模拟地下水定容至瓶口,留少许顶空,迅速用双层隔膜(下层为聚四氟乙烯膜,上层为橡胶塞)塞住瓶口。培养瓶水平放置于振荡器中进行驯化,温度设置为 $20^{\circ}C$,转速为 60 r/min,同时做加入 0.5% 的 NaN_3 灭菌的控制样。当培养瓶中目标污染物的浓度低于检出限、微生物的 FDA 活性(贾建丽等,2004)较强时,取 250 mL 菌液接种到 1 个新的 500 mL 培养瓶中,相应加大苯或甲苯的驯化浓度,开始下一个驯化周期。

各个驯化周期的电子受体覆膜态 $Fe(OH)_3$ 的含量均满足实验所需量,不考虑电子受体的浓度。一般地下水污染环境的苯浓度一般在 $500 \mu g/L$ 以下,甲苯浓度在 $1000 \mu g/L$ 以下,因此,驯化过程的最大浓度选择 $500 \mu g/L$ 和 $1000 \mu g/L$ (理论浓度)。驯化进程安排如表 1。

(3) 苯和甲苯降解实验

操作与驯化过程类似,在批实验中使用 143 mL 的盐水瓶,接种驯化液 15 mL,占总体积的 10%,做 6~7 个平行样,每隔 2~3 天取样。先测试苯和甲苯的浓度,然后测 FDA 活性和 pH 值,之后将培养瓶丢弃,实验时将培养瓶水平放置在厌氧培养箱中,以减少挥发。

表 1 微生物驯化各级浓度 $\mu g/L$
Table 1 Concentration of microbe domestication of each grade

	1	2	3	4
苯	50	150	250	500
甲苯	100	300	500	1000

2 结果与讨论

2.1 覆膜前后的石英砂

膜化后,石英砂表面颜色明显变深(图 1),说明已经有部分 $Fe(OH)_3$ 覆于石英砂表面。经称量,所覆 $Fe(OH)_3$ 与石英砂的质量比达 $381 \mu g/g$ 。覆膜前后石英砂表面成分变化由北京大学分析测试中心测定,使用的仪器是多功能成像电子能谱仪,成分见表 2。数据显示覆膜后石英砂表面铁原子数占石英砂表面总原子数的 20.53%,而覆膜前仅有 2.42%。根据北京大学分析测试中心的实验报告分析,覆膜后 $Fe(III)$ 含量占总铁的 90% 以上。由 XPS 图(图 2)可以看出经过覆膜后,铁元素的响应值明显增大,说明在经过覆膜处理后,石英



图 1 石英砂覆膜前后形态变化

Fig. 1 Variation of quartz sand shape before and after $Fe(OH)_3$ -coating

表 2 石英砂覆膜前后的表面成分 $x_B/\%$
Table 2 Surface component of quartz before and after $Fe(OH)_3$ -coating

	Fe	O	C	Si	Cl
覆膜前	2.42	51.85	23.73	19.07	2.94
覆膜后	20.53	52.53	9.76	15.45	1.73

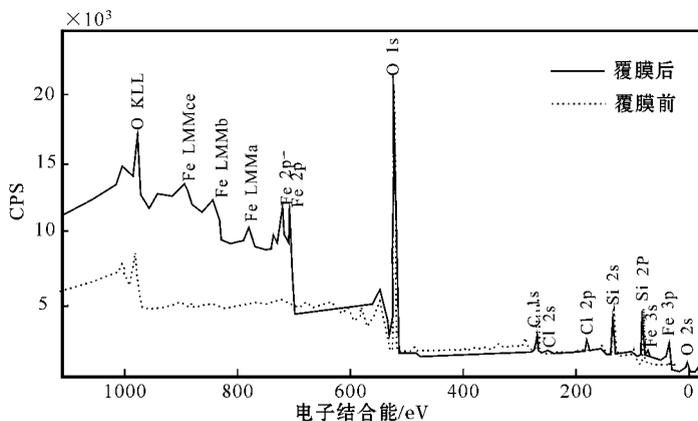


图 2 覆膜前后石英砂的 XPS 图

Fig. 2 XPS picture of quartz and coated quartz

砂表面的铁含量明显增大。

2.2 微生物驯化

在驯化过程中监测苯和甲苯的浓度变化,只要苯和甲苯的浓度低于检出限,则一个驯化周期结束,开始下一周期的驯化。采用这样一种驯化方式,主要是由于污染物为主要基质,当污染物被消耗后,微生物数量的生长就停止了(窦贻俭, 2000)。

由表 3 的实验数据可知,在无 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ /石英砂/厌氧菌参考体系的对照实验中,苯的浓度并没有太大变化,甲苯的浓

表 3 苯和甲苯的浓度对照实验 $\mu\text{g/L}$

Table 3 Control experiment of benzene and toluene

	1 d	5 d	9 d	19 d
苯	58.43	50.55	54.81	58.70
甲苯	88.29	77.93	73.30	73.81

度减少了 16%,主要由挥发所致,说明在对比实验中,除了挥发,没有别的原因使苯和甲苯的浓度发生变化。以驯化的第 3、4 周期为例。从图 3 可以看出,随着驯化时间的变化,控制样加入 NaN_3 进行灭菌,其浓度变化主要是挥发和吸附所致(控制在 20% 以内),而驯化样的浓度不断减小直至未检出。这说明在有微生物存在时,苯和甲苯在铁还原菌的作用下,利用覆膜态的 $\text{Fe}(\text{III})$ 作为电子受体能够发生厌氧生物降解,而且在新的驯化周期污染物浓度加倍后,降解所需的时间并没有随之加倍,说明微生物得到富集后,进一步适应了苯和甲苯存在下的铁还原环境,活性和降解能力逐渐增强。

铁在地球组分中含量非常大,是地球外壳中占有第 2 位的金属元素(王凯雄, 2001),铁还原菌是一个庞大而复杂的生物类群,因此 $\text{Fe}(\text{III})$ 被认为是最经济有效的潜在电子受体。大量研究已经表明,在含水层中缺少铁还原菌,而不是缺少适合铁还原生长和新陈代谢的环境,这就给了我们一点启示:将污染地的土著铁还原菌移入室内培养驯化,找到适合实际环境的菌种富集培养,再投入污染地进行生物修复将是一个前景十分广阔的污染治理技术。

2.3 苯和甲苯的降解实验

由图 4 苯和甲苯的生物降解情况可以看出,由覆膜态的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 进行降解反应时,在第 6 d 开始降解,到第 11 d 时降解率超过 90%。与驯化时相比,存在了 6 d 的滞后期。产生这种现象的原因是:每一批驯化实验开始时,驯化液占总溶液的 50%,而降解实验时驯化液只占总溶液的 10%,微生物的活性不同,铁还原菌在发生降解前有一个启动期,说明微生物活性较小时,降解反应会存在滞后期,当微生物达到一定数量,污染物才开始降解。在降解速率方面,虽然在启动期开始后,苯和甲苯的降解速度较快,但是当苯的质量浓度小于 $27.80 \mu\text{g/L}$ 、甲苯的质量浓度小于 $63.97 \mu\text{g/L}$ 时,降解的速率变慢,降解反应存在一个拖尾期。甲苯降解速率比苯快的原因可能有两个:一是因为苯的结构是对称的,比甲苯的结构稳定;二是因为苯的毒性较大。

根据溶液中的苯和甲苯变化情况做出降解动力学回归曲线(图 4)。苯的回归结果为 $y = 710.58 e^{-0.1723x}$ ($R^2 = 0.9077$),反应速率常数 K 为 0.1723 d^{-1} ,半衰期为 $t_{1/2} = \ln 2/K = 4.02 \text{ d}$ 。甲苯的回归结果为 $y = 2596 e^{-0.182x}$ ($R^2 =$

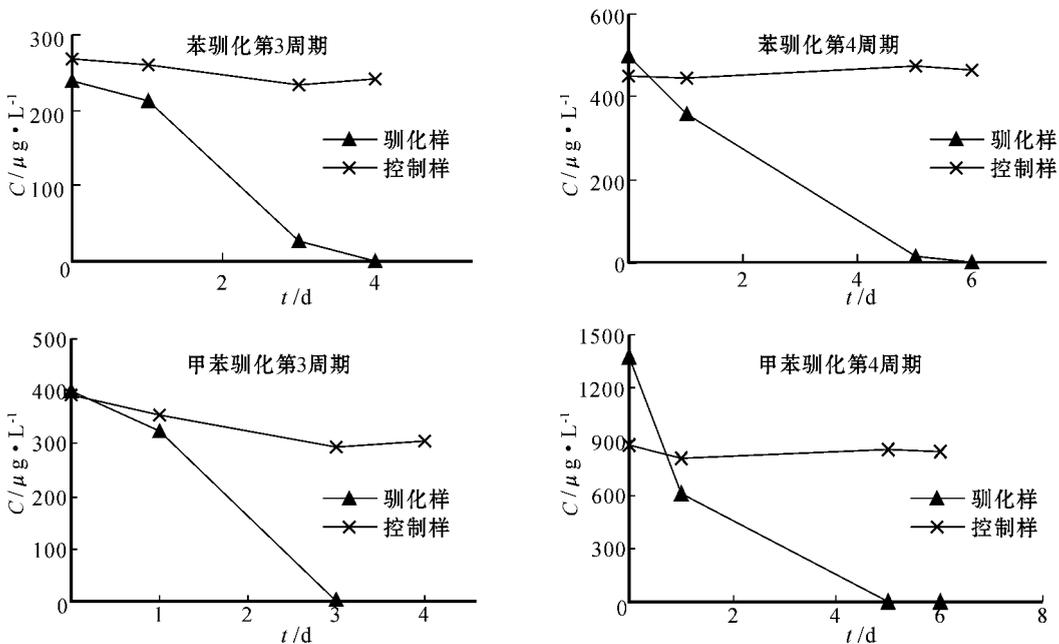


图 3 苯和甲苯驯化的第 3、4 周期浓度变化

Fig. 3 The third and fourth domestication cycle of benzene and toluene

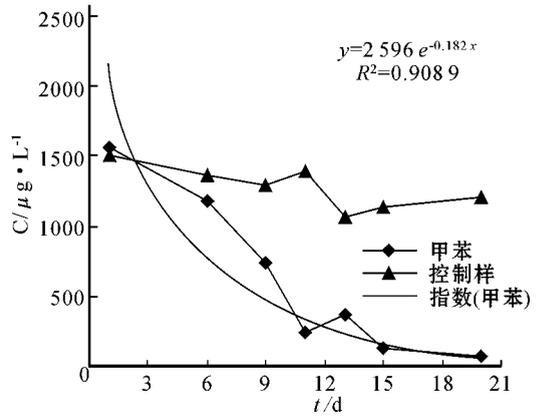
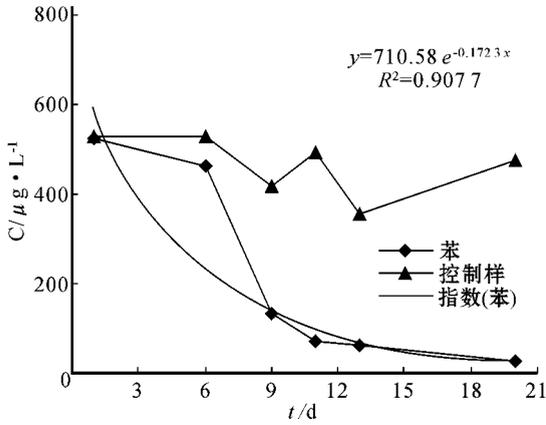


图 4 苯和甲苯的厌氧降解

Fig. 4 Anoxic biodegradation of benzene and toluene

= 0.9089), 反应速率常数 K 为 0.182 d^{-1} , 半衰期为 $t_{1/2} = \ln 2 / K = 3.81 \text{ d}$ 。上述结果表明苯和甲苯的厌氧降解均符合一级反应动力学。

2.4 降解实验过程中 pH 值和 FDA 活性的变化

以 FDA (fluorescein diacetate, 荧光素双醋酸酯) 活性(贾建丽等 2004)来表示微生物的活性(图 5), 可以看出, 微生物活性随着降解反应的进行不断增强, 到降解完成后 FDA 活性略有下降。降解苯的厌氧微生物与降解甲苯的厌氧微生物相比, 刚开始反应时 FDA 活性相差不大, 但是经过大约 6 d 的启动期后, 降解甲苯的微生物活性明显大于降解苯的微生物活性, 说明前者在发生反应时繁殖能力更强。在启动期和降解速度较快时, 微生物的活性明显增强, 而在降解后期, 也就是降解速度明显减慢时, 微生物活性的增加速度也减慢, 说明苯和甲苯的降解反应与微生物的活性有很大的相关性。

在降解反应明显开始后, 开始测量 pH 值的变化, 发现虽然降解反应的 pH 值变化不大, 但是趋势都是缓慢增大(表 4), 这很可能是因为苯和甲苯厌氧降解反应的产物中均有 CO_2 , 导致 pH 值上升。

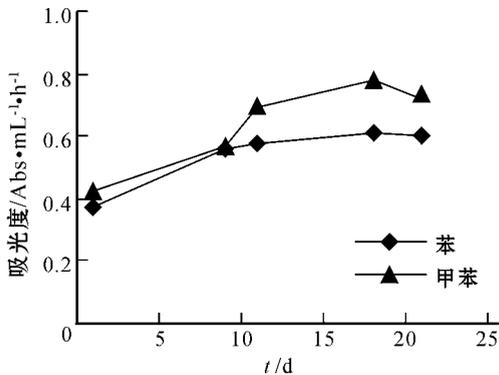


图 5 降解实验的 FDA 变化图

Fig. 5 Variation of FDA in biodegradation experiment

表 4 降解过程中 pH 值的变化

Table 4 Variation of pH in biodegradation experiment

	1 d	9 d	11 d	21 d
苯		7.40	7.51	7.53
甲苯		7.23	7.25	7.26

3 结论

在 $Fe(III)$ 做电子受体时, 苯和甲苯能够发生厌氧生物降解, 并且甲苯的降解速度明显比苯快, 说明甲苯由于带有一个甲基而更活泼, 更易降解, 相比而言苯由于存在一个大 π 键而更稳定。在降解过程中, 溶液的 pH 值随着降解反应的发生而升高。降解过程中 FDA 活性不断增强, 厌氧降解甲苯的微生物 FDA 活性明显比厌氧降解苯的微生物 FDA 活性强, 降解反应结束时 FDA 活性有所下降。

在异化型铁还原菌的作用下, $Fe(III)$ 被还原为 $Fe(II)$, 同时耦联有机物的降解。使有机污染物转化为 CO_2 和 H_2O , $Fe(II)$ 遇氧后, 又可生成 $Fe(III)$ 。利用 $Fe(II)$ 与 $Fe(III)$ 之间的转化, 可进行有机物污染的环境的生物修复。铁是地球外壳中含量非常大, 由此开发这种原位生物修复技术具有广阔的前景。

References

Coates J D, Lonergan D J, Elizabeth J P, et al. 1996. Desulfuromonas palmitatis sp. Nov., a marine dissimilatory $Fe(III)$ reducer that can oxidize long-chain fatty acids[J]. Arch. Microbiol., 164: 406 ~ 413.

Dou Yijian. 2000. The Principle of Environmental Science[M]. Nanjing University Press(in Chinese).

Elizabeth P K, Janet S H, George M H, et al. 1998. The effect of distribution of iron-oxyhydroxide grain coatings on the transport of bac-

- terial cells in porous media[J]. *Environmental Geology*, 33(4):243~248.
- Hunt M J, Shafer M B, Barlaz M A, *et al.* 1997. Anaerobic biodegradation of alkylbenzenes in aquifer material under methanogenic and iron-reducing conditions[J]. *Bioremediation*, 1:53~64.
- Kao C M, Chen Y L, Chen S C, *et al.* 2003. Enhanced PCE dechlorination by biobarrier systems under different redox conditions[J]. *Water Research*, 37:4 885~4 894.
- Kazumi J, Caldwell M E, Suflija J M, *et al.* 1997. Anaerobic degradation of benzene in diverse anoxic environments[J]. *Environmental Science & Technology*, 31(3):813~818.
- Jia Jianli, Li Guanghe and Zhong Yi. 2004. The relationship between abiotic factors and microbial activities of microbial eco-system in contaminated soil with petroleum hydrocarbons[J]. *Environmental Science*, 25(3):110~114(in Chinese).
- Lovley D R, Baedeker M J, Lonergan D J, *et al.* 1989. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction[J]. *Nature*, 339(25):297~300.
- Lovley D R, Chapelle F H and Phillips E J P. 1990. Fe(III) reducing bacteria in deeply buried sediments of the Atlantic coastal plain[J]. *Geology*, 18:954~957.
- Lovley D R, Woodward J C and Chapelle F H. 1994. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands[J]. *Nature* 370:128~131.
- Lovley D R, Woodward J C and Chapelle F H. 1996. Rapid anaerobic benzene oxidation with a variety of chelated Fe(III) forms[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62:288~291.
- Tan Yingying, Zheng Ping and Jiang Xin. 2002. Organic contaminants' bio-degradation with Fe(IV)[J]. *Journal of Zhejiang University(Agric. & Life Sci.)*, 28(3):350~354(in Chinese).
- Wang Kaixiong. 2001. *Aqueous Chemistry*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 221(in Chinese).
- Xie Xiande and Zhang Gangsheng. 2001. Environmental Significance of the Interaction between Minerals and Microbes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4):382~386(in Chinese).

附中文参考文献

- 窦贻俭. 2000. *环境科学原理* [M]. 南京: 南京大学出版社.
- 贾建丽, 李广贺, 钟毅. 2004. 油污土微生态环境非生物因子与微生物活性关系[J]. *环境科学* 25(3):110~114.
- 谭盈盈, 郑平, 姜辛. 2002. 微生物作用下铁 Fe(III) 对有机污染物的氧化[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)* 28(3):350~354.
- 王凯雄. 2001. *水化学(第一版)* [M]. 北京: 化学工业出版社, 221.
- 谢先德, 张刚生. 2001. 微生物-矿物相互作用之环境意义的研究[J]. *岩石矿物学杂志* 20(4):382~386.