



专论与综述

全氟辛烷磺酸生物降解研究进展

梁宇^{1,2} 马安周^{*1,2} 宋茂勇^{1,2} 谢飞^{1,2} 庄绪亮^{1,2} 庄国强^{*1,2}

1 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085

2 中国科学院大学 北京 100049

摘要: 全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是碳氢类化合物及其衍生物中氢原子全部被氟原子取代后形成的一类化合物。全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是一种典型的全氟化合物,对于生物具有多方面的毒性。研究发现,PFOS广泛存在于环境中,造成了一定的污染,PFOS的降解成为亟待解决的问题。但是由于PFOS稳定性高,降解较为困难,尤其是在生物降解方面的研究较少。本文主要介绍了PFOS降解技术的发展现状以及存在的问题,并提出PFOS生物降解的可能途径。

关键词: 全氟辛烷磺酸(PFOS), 生物降解, 代谢机制, 合成生物学

Advances in biodegradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS)

LIANG Yu^{1,2} MA An-Zhou^{*1,2} SONG Mao-Yong^{1,2} XIE Fei^{1,2} ZHUANG Xu-Liang^{1,2}
ZHUANG Guo-Qiang^{*1,2}

1 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Perfluorinated compounds (PFCs) is a class of hydrocarbons (and derivatives) in which hydrogens are replaced by fluorine atoms. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) is a representative PFCs. It has many aspects of toxicity for living organisms. Research shows that PFOS almost exists everywhere and makes pollution, and the degradation of PFOS becomes an urgent problem. However, PFOS has high stability to be degraded. In particular, studies of successful PFOS biodegradation are limited. Here, we introduce the developing status and highlight challenges of PFOS degradation. In addition, we suggest potential pathways for PFOS biodegradation.

Keywords: Perfluorooctane sulfonate (PFOS), Biodegradation, Metabolic mechanism, Synthetic biology

Foundation items: National Key Research and Development Program of China (2018YFA0901204); Youth Innovation Promotion Association Program of Chinese Academy of Sciences (2016039); National Natural Science Foundation of China (41673082, 41671270, 41473079)

***Corresponding authors:** MA An-Zhou: Tel: 86-10-62849156; E-mail: azma@rcees.ac.cn

ZHUANG Guo-Qiang: Tel: 86-10-62849613; E-mail: gqzhuang@rcees.ac.cn

Received: 26-11-2019; **Accepted:** 06-03-2020; **Published online:** 09-05-2020

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFA0901204); 中国科学院青年创新促进会项目(2016039); 国家自然科学基金面上项目(41673082, 41671270, 41473079)

***通信作者:** 马安周: Tel: 010-62849156; E-mail: azma@rcees.ac.cn

庄国强: Tel: 010-62849613; E-mail: gqzhuang@rcees.ac.cn

收稿日期: 2019-11-26; **接受日期:** 2020-03-06; **网络首发日期:** 2020-05-09

1 全氟辛烷磺酸及其降解技术简介

1.1 全氟辛烷磺酸的来源与危害

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是碳氢类化合物(及其衍生物)中氢原子全部被氟原子取代后形成的一类化合物^[1], 其中全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是环境中典型的一种全氟化合物, 也是其他许多全氟化合物在环境中转化的最终产物^[2]。PFOS 极难降解: 首先 C-F 键是已知共价键中最强的键, 具有极强的极性, 键能高达 486 kJ/mol; 其次, 3 个未成对的氟离子可以形成保护性外壳, 使中心碳原子极难与亲核物质反应^[3]。同时 PFOS 的生物富集性极强: 生物富集因子(bioconcentration factors, BCF)是指有机化合物在生物组织或生物体内的浓度与水体中的浓度之比^[4], 数值越高, 生物富集性越强。PFOS 的 BCF 在 6 615–46 620 之间^[5], 与目前生物富集性最高的其他持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)相差无几。

PFOS 对生物健康也有严重的危害, 其对生物的危害发生在免疫系统、遗传发育、神经系统、

内分泌系统等多个方面。对其毒性的总结详见表 1。Zheng 等发现暴露于 PFOS 的小鼠出现了淋巴细胞减少、免疫器官受损的现象^[6]; 杨小湜等发现暴露于低剂量 PFOS 时, 大鼠脑内神经递质的数量发生改变, 表现出行动迟缓及嗜睡的症状^[12]。目前关于 PFOS 对于人类的毒性仍在研究阶段, 但是已有研究表明长期暴露于 PFOS 环境下的工人膀胱癌发病率比普通人群高出近一倍^[15]。同时由于 PFOS 本身的难降解性和强生物富集性, 导致环境中的 PFOS 会通过食物链富集后最终进入人类体内。

PFOS 由于其含有疏水 C-F 长链以及亲水基团而被应用于灭火剂、纸张防污涂层、航空液压油、半导体光阻剂等。2009 年 5 月, PFOS 作为一类新型持久性有机污染物, 被加入到《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物(POPs)的名单中^[16]。但在许多国家, PFOS 仍被继续使用。我国对于 PFOS 仍未有明确限制, 中国氟硅材料协会的调查报告^[17]显示, 中国仍有数家企业在生产 PFOS 类产品, 每年产量超过 200 t。

表 1 PFOS 的生物毒性
Table 1 Biological toxicity of PFOS

毒性 Toxicity	表现 Characteristic	参考文献 References
免疫毒性 Immune toxicity	小鼠淋巴细胞减少, 胸腺和脾脏等脏器受损萎缩 Mouse lymphocytes were reduced, the thymus and spleen were damaged to atrophic	[6-7]
生殖毒性 Reproductive toxicity	雄性大鼠睾酮合成途径相关基因缺失, 影响睾酮水平 There was found a deletion of male testosterone synthesis-related gene in male rats, and this gene deletion influenced testosterone levels	[8-9]
遗传毒性 Genetic toxicity	小鼠 DNA 受损, 尾长、尾部 DNA 含量以及尾矩发生明显变化 Mouse DNA was damaged. The tail length, tail DNA content and tail moment changed significantly	[10]
发育毒性 Developmental toxicity	小鼠死亡率升高, 生长缓慢, 肝脏和心脏发育受损 Mouse mortality was increased and grew slowly, the liver and heart were damaged	[11]
神经毒性 Nerve toxicity	大鼠脑内神经递质的数量发生改变, 表现出行动迟缓及嗜睡的症状 The content of neurotransmitters in the rat brain changed, showing signs of slowness of movement and lethargy	[12-13]
内分泌毒性 Endocrine toxicity	PFOS 造成内分泌系统的紊乱, 成组体外试验发现 PFOS 具有雌激素协同活性、抗甲状腺激素活性以及类固醇激素合成干扰效应 PFOS caused disorders in the endocrine system, the group <i>in vitro</i> experiments found that PFOS has estrogen synergistic activity, anti-thyroid hormone activity, and steroid hormone synthesis interference effects	[14]

PFOS 产品的生产和使用导致了严重的污染，PFOS 被发现广泛存在于水体和土壤中，我国部分地区水体中 PFOS 含量如表 2 所示。值得注意的是，活性污泥可能会导致 PFOS 含量在原有基础上增加^[25]，可能是因为活性污泥中的微生物将 PFOS 的某些前体物质进行了转化。同时有研究发现大气颗粒物中也存在 PFOS，在日本室内灰尘样品中检测出了 200 ng/g 的 PFOS^[26]。大气中含有 PFOS 的前体物质，这些物质沉降到土壤后会在微生物的作用下转化成 PFOS。在生物体内，根据检测数据发现动物体内的 PFOS 含量要高于全氟辛酸(perfluorooctane acid, PFOA)^[27]，这可能与 PFOS 的高生物富集性有关。

1.2 PFOS 去除技术研究现状

目前常见的 PFOS 去除方法包括两大类：物理分离法和化学降解法。目前也出现了一些针对 PFOS 的新型去除方法，但相对研究较少。这些技术尽管对于去除 PFOS 有一定效果，但是也存在些

许弊端。表 3 给出了 PFOS 非生物去除技术的一些例子与评价。

2 PFOS 生物降解技术

2.1 PFOS 生物降解的原理

生物降解是去除环境中污染物的一种重要方式。微生物对有机物的转化机制包括两类：一类是共代谢，将氧气作为电子受体，不产生能量；另一类是将有机物作为碳源使用，产生能量。针对全氟化合物(PFCs)的降解，其核心作用为脱氟，根据微生物对有机物的转化机制分为有氧脱氟和无氧脱氟。从热力学角度来说，PFCs 含有大量能量，可以为厌氧微生物生存提供能量，但实际中却较少观察到这一机制，原因可能是因为自然界中含有全氟烷基化合物(perfluorinated alkyl substances, PFASs)的环境较少，导致能发生这类作用的微生物和相关酶较少。同时也与 C-F 键强度较高、中心碳原子被保护有关^[3]。目前研究较多的生物降解 PFASs 的机制主要集中于好氧降解。

表 2 我国部分地区水体(地表水)中 PFOS 含量
Table 2 PFOS concentration in some water (surface water) of China

地区 Area	地表水 PFOS 含量 Surface water PFOS content (ng/L)	参考文献 References
山东南四湖(南阳湖、昭阳湖、独山湖、微山湖) The Nansihu lake in the Shandong province (Nanyang lake, Zhaoyang lake, Dushan lake, Weishan lake)	0.49–1.79	[18]
山东东部沿海 Eastern coast of Shandong	4.20–25.40	[18]
长江上海段 Yangtze river in Shanghai	0.62–14	[19]
黄河山西段 Yellow river in Shanxi	2.7	[20]
汉江武汉段 Han river in Wuhan	ND–88.9	[21]
海河 Hai river	2.0–7.6	[22]
东湖 East lake	9.06–132	[23]
松花江 Songhua river	0.06–8.04	[24]

注：ND 表示在检测限以下。

Note: ND represents that data lower than the detection limits.

表 3 PFOS 非生物去除技术与评价
Table 3 Non-biological degradation of PFOS and assessment

PFOS 去除技术 Non-biological degradation of PFOS		优点 Advantage	缺点 Disadvantage	参考文献 References
物理分离法 Physical separation	过滤法 Filtration	去除效率高 High efficiency	膜污染 Membrane fouling 无法彻底降解 Incomplete degradation	[28-30]
	吸附法 Adsorption	操作简单 Easy operation 价格低廉 Cheaper cost	吸附剂无法重复利用 Non-recyclable material 无法彻底降解 Incomplete degradation	[31]
化学降解法 Chemical degradation	氧化降解法 Oxidative degradation	可以彻底降解 PFOS Completely biodegradable	成本高 High cost 反应条件严格 Strict reaction conditions	[32-34]
	光化学降解 Photochemical degradation		主要应用于降解 PFOA，对 PFOS 的降解研究较少 It is mainly applied to the degradation of PFOA	[35-36]
	超声降解 Ultrasonic degradatio		成本高 High cost 反应条件严格 Strict reaction conditions	[37-38]
其他方法 Others	分子印迹法 Molecular imprinting method	比传统方法更加高效或者特异性更强 They have more high efficient and high efficiency than the traditional approaches	成本高 High cost 研究尚处在起步阶段 Research is at an initial stage	[39-42]
	高温等离子体 High-temperature plasma			
	低温等离子体 Low-temperature plasma			

尽管目前针对 PFOS 的生物降解研究较少，但是有一些针对其他 PFASs 生物降解的相关研究。早在 1996 年，Remde 等^[43]就研究了 3 种氟化表面活性剂在不同条件下的生物降解，结果发现阳离子氟化表面活性剂的水溶液在有氧和厌氧条件下均可以发生生物降解，而阴离子氟化表面活性剂(如 PFOS 和 PFOA)在两种条件下均不会发生生物降解，非离子氟化表面活性剂(如部分脂肪酰胺聚氧乙烯醚)仅在有氧条件下降解且受到了硝化抑制剂的抑制，因此推测该类型表面活性剂的生物降解与氨氧化细菌(ammonia-oxidizing

bacteria, AOB)有关；Schröder^[44]通过 LC-MS 和 MS-MS 分析也发现非离子氟化表面活性剂在好氧条件下发生生物降解，阴离子氟化表面活性剂(PFOA 和 PFOS)在厌氧条件下发生了生物降解，且 PFOS 的降解速度大于 PFOA；Meesters 等^[45]也同样观察到了在厌氧条件下 PFOS 的降解。尽管这些实验观察到了 PFASs 的生物降解，但是对于具体的代谢机制却没有进一步的研究，无法确定 PFASs 的代谢中间产物和相关酶。表 4 统计了近五年一些文章中提及的 PFASs 降解的菌群或者纯菌。

表 4 近年全氟烷基化合物(PFASs)生物降解案例
Table 4 Biodegradation of perfluoroalkyl compounds (PFASs) in recent years

降解物 Material	菌种/来源 Species/Source	降解效果/产物 Degradation effect/Degradation product	反应条件 Reaction condition	参考文献 References
8:2FTOH	活性污泥 Activated sludge	8:2 FTUA PFOA PFPeA PFEB etc	厌氧 Anaerobic	[46]
8:2FTOH	活性污泥 Activated sludge	PFCAs (PFOA is the main component)	好氧 Aerobic	[47]
6:2FTOH	<i>P. oleovorans</i> + <i>P. fluorescens</i>	5:2s FTOH, 6:2 FTUCA etc	好氧 Aerobic	[48]
6:2FTOH	<i>P. butanovora</i> + <i>P. fluorescens</i>	5:2 ketone, 5:3 Uacid, 6:2 FTUCA etc	好氧 Aerobic	[48]
6:2FTOH	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	5:3 acid etc	好氧 Aerobic	[49]
6:2FTOH	<i>Mycobacterium vaccae</i> JOB5, <i>Pseudomonas oleovorans</i> , and <i>Pseudomonas butanovora</i>	PFEB 5:3 acid etc	好氧 Aerobic	[50]
PFOS	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> strain HJ4	PFBS, PFHxS etc	好氧 Aerobic	[51]
PFOS, PFOA	<i>Acidimicrobium</i> sp. strain A6	HFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA etc	厌氧 Anaerobic	[52]

2.1.1 纯菌体系对于 PFASs 的降解

Key 等^[53]发现假单胞菌属的菌株 D2 对于 1H,1H,2H,2H- 全 氟 辛 烷 磺 酸 盐 (1H,1H,2H,2H-perfluorooctanesulfonic acid, H-PFOS)具有部分脱氟的作用,而对于 PFOS 没有降解,推测是因为主链碳上的氢为相关酶提供了结合的位点,而 PFOS 的中心碳原子是被保护的。Liu 等^[54]发现在好氧条件下,使用辛醇作为唯一碳源从土壤中富集的假单胞菌种 OCY4 和 OCW4 可以转化 8:2 氟调醇(8:2 fluorotelomer alcohols, 8:2 FTOH),并确定这一转化属于共代谢,两种纯菌并不能将 8:2 FTOH 作为能量来源。Kim 等^[55]发现丁酸假单胞菌(丁烷氧化剂)和油酸假单胞菌(辛烷氧化剂),两种菌株都可以使 4:2、6:2 和 8:2 的 FTOH 脱氟,并对 4:2 FTOH 具有更高的脱氟度;同时还鉴定出了两条代谢途径,一条途径产生 x:2 酮和全氟羧酸(perfluorocarboxylic acid, PFCA),另一条途径则产生 x:3 多氟化酸和 PFCA,表明纯菌存在一套酶体系可以脱去多个 CF₂ 基团。Kim 等^[50]在 2013 年的研究中使用 3 种烷烃降解菌(*Mycobacterium vaccae* JOB5、*Pseudomonas oleovorans*、*Pseudomonas butanovora*)和一种氟乙酸盐降解细菌(*Pseudomonas fluorescens* DSM 8341)降解 6:2 FTOH,并且完善了之前的两条降解途径。一条途径最终将 6:2 FTOH

降解为全氟丁酸(perfluorobutyic acid, PFBA),另一条途径则降解为 5:3 不饱和酸(5:3 unsaturated acid, 5:3 Uacid),再进一步降解为 4:3 酸(4:3 acid)或者全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)。

2014 年,有研究^[51]发现铜绿假单胞菌 HJ4 培养 48 h 后可使 PFOS 分解约 67%,并检测出了全氟丁烷磺酸(perfluorobutane sulfonate, PFBS)和全氟己烷磺酸(perfluorohexane sulfonate, PFHxS)等一系列代谢产物;同时,作者还根据该实验检测到的一些未知产物提出了降解过程中 C-C 键断裂的可能。

2.1.2 混合菌群对于 PFASs 的降解

混合菌群来源包括活性污泥、土壤、水体等,其降解机理比纯菌更为复杂,还涉及到不同菌群间的相互作用^[56-57],以及不同菌群对于中间产物的利用等,但自然环境下的降解体系往往都是混合菌群,并且混合菌群比纯菌有更高的生态学稳定性。

Wang 等^[58]采用来自 3 个废水处理厂(waste water treatment plant, WWTP)的活性污泥降解 6:2 氟代酮磺酸盐(6:2 fluorotelomer sulfonate, 6:2 FTS),并探究了其降解路径,6:2 FTS 经过氧化和脱硫磺转化为 6:2 FTUCA (6:2 fluorotelomer unsaturated carboxylic acid),再经过脱羧脱氢等一

系列反应转化为 5:2s FTOH, 最终转化为全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)和 PFPeA; 该实验还发现, 来自一种污泥的菌群可能无法降解 6:2 FTS, 但是将多种活性污泥混合以后可以降解。Wang 等也研究了土壤微生物对于 PFASs 的降解^[59], 该研究将 8:2 FTOH 中的一个 C 进行标记 [8:2 FTOH, $F(CF_2)_7^{14}CF_2CH_2CH_2OH$], 研究其在好氧土壤中的生物降解路径, 发现 35% ^{14}C 与土壤结合, 最终产物为 7:3 酸、PFOA 和 PFHxA。Liu 等^[60]发现 6:2 FTOH 好氧条件下被土壤菌群脱去多个 CF_2 基团, 产生了 PFBA、PFPeA 和 4:3 酸等多个产物, 其代谢途径类似之前的纯菌体系中 6:2 FTOH 的代谢途径。河流沉积物中的微生物也可以降解 6:2 FTOH^[61], 主要产物为 5:3 酸, 还产生了 PFPeA、PFHxA 和 PFBA 等一系列中间产物。

以上均为好氧体系降解 PFASs, 近期厌氧降解也受到了关注。Zhang 等^[62]首次研究了产甲烷条件下 WWTP 消化污泥中 FTOHs 和关键生物转化中间体的厌氧生物转化, 发现 6:2 FTOH 转化为 6:2 氟调酸(6:2 fluorotelomer carboxylic acid, 6:2 FTCA)、6:2 FTUCA 和 5:3 酸。其降解途径类似之前提到的好氧降解中的第二类途径 (FTOH-FTAL-FTCA-FTUCA-5:3 Uacid-5:3 acid)^[50]。图 1 是引用了部分 Liu 等^[63]总结的 6:2 FTOH 好氧生物降解途径, 希望可以为 PFOS 的生物降解途径带来启发。

除了这些直接和 PFASs 降解有关的研究, 也有研究从其他生物催化降解角度开展 PFOS 和 PFOA 的生物降解工作。有研究^[64]采用维生素 B_{12} ($260 \mu\text{mol/L}$) 作为催化剂, 与柠檬酸钛 (III) (36 mmol/L) 一起构建了生物分子降解有机物的仿生系统, 结果表明维生素 B_{12} 使 PFOS 发生了脱氟; 同时该实验还发现支链 PFOS 比线性 PFOS 在维生素 B_{12} 的作用下更容易发生反应。

2.2 PFOS 降解中存在的问题

2.2.1 PFOS 对于生物降解的高度抗性

Liou 等^[65]已经通过实验证明 PFOA 对于厌氧

生物降解具有高度抗性, PFOS 比 PFOA 含有的 CF_2 基团更多, 稳定性更高。同时 3 个未成对的氟离子可以形成保护性外壳, 使中心碳原子极难与亲核物质反应^[3]。针对这一问题, 一方面可以采用化学降解方法与生物降解方式结合, 如采用超声或者光化学的方法先破坏 PFOS 本身的结构^[35-38], 打破外层的保护壳或者打断 C-C 键分割成多个短链结构, 使微生物更好地和中心碳原子接触反应。另一方面, 可以采用多种功能的微生物相互组合, 逐步反应, 由难到易。举例而言, 在多氯芳香烃的降解过程中存在着“脱氯呼吸”, 即在厌氧环境下, 微生物往往是以 [H] 的形式传递电子至氯代芳香烃从而实现还原脱氯; 还原脱氯过程中氯原子先被氢原子置换, 然后氯原子以离子形式释放^[66]。同理, 可以在 PFOS 降解过程中引入同种功能的微生物, 将 PFOS 转化为 1H,1H, 2H,2H-全氟辛烷磺酸盐(H-PFOS)等物质, 此时 PFOS 的中心碳原子更容易发生后续的降解反应。但是由于 C-F 的高键能^[3], 这一过程会变得困难。而且自然条件下, 厌氧且富含 PFOS 的环境相对较少, 导致相应具有厌氧脱氟能力的微生物较少, 想要获得此类微生物还需要进行一定的驯化, 或者针对现有微生物产生的相关酶进行酶工程改造, 使得其具有更高吸附性和脱卤素能力等。

2.2.2 PFOS 代谢缺乏快速检测的方法

目前常用的 PFOS 及其代谢产物检测方法对于高效率筛选具有降解能力的菌株有一定的阻碍。这些检测方法包括高效液相色谱-质谱联用 (HPLC-MS)、气相色谱-质谱联用 (GC-MS), 高效液相色谱-四级杆飞行时间串联质谱 (HPLC-Q-TOF-MS) 等, 这些方法普遍具有前处理复杂的问题, 在筛选具有 PFOS 降解能力的菌株时效率不高。近年有人提出了一些新的 PFOS 检测方法。Chen 等^[67]采用 PFOS 与尼罗蓝 A (nile blue A, NBA) 反应形成 1:1 离子缔合络合物的方法: 在非定量条件下, 形成的蓝色络合物可以通过肉眼观

察, 对于 PFOS 降解情况的初步筛选具有重要意义; 在定量条件下, 可以通过荧光强度, UV 可见吸收和共振光散射(resonance light scattering, RLS) 对 PFOS 含量进行测定, 检测限(limit of detection,

LOD)分别为 3.2、14.8、119.5 nmol/L。另外, 还有人提出了生物传感器^[68]和芯片聚集荧光^[69]的测定方法, 但是操作步骤相对 NBA 与 PFOS 反应的方法更为复杂。

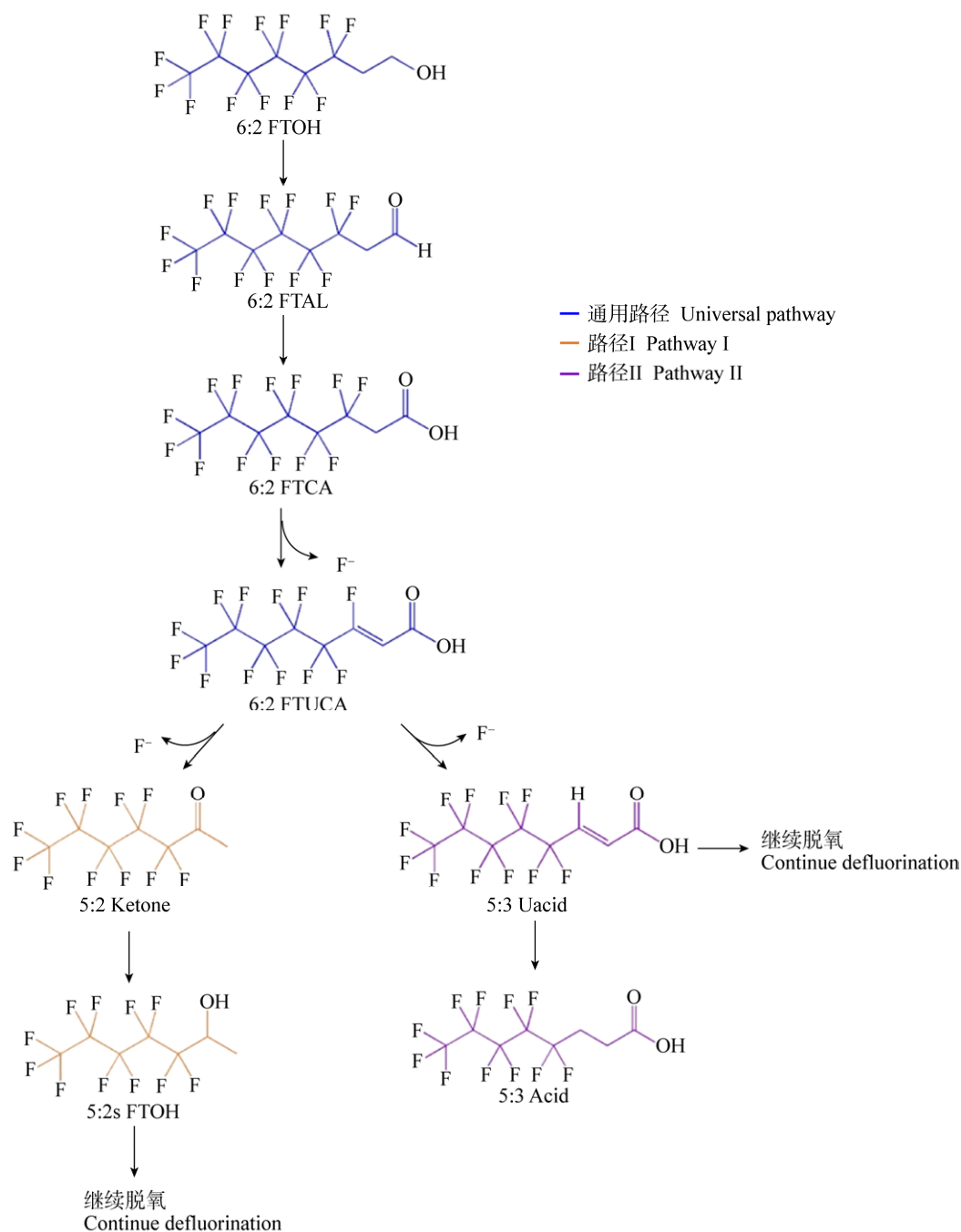


图 1 6:2 FTOH 降解途径示意图^[63]

Figure 1 Simplified schematic diagram of two biodegradation pathways of 6:2 FTOH^[63]

2.2.3 PFOS 降解的分子生物学机理探析

目前关于 PFASs 生物降解相关的研究往往集中于代谢过程的研究, 而对分子生物学机理的探究较少。了解降解相关的基因, 对于构建生物降解 PFOS 的群落以及研究自然环境下菌群对于 PFOS 降解过程有重要意义。有研究^[48]猜测由于正构烷烃和 FTOH 之间的结构相似性, 假设烷烃降解酶(如烷烃单加氧酶)可能是烷烃和 FTOH 降解的原因, 采用 Real-time PCR 的方法检测了 *alkB* 基因(烷烃单加氧酶基因)^[70]的表达量, 发现具有较高 *alkB* 基因表达量的菌群组合具有最高的降解率。目前基于宏基因组技术的发展, 可以通过该技术测定许多无法培养的微生物基因, 挖掘其中的功能基因, 并将这些功能基因或者含有该基因的微生物进行人工组装, 构建合成生物群落。

2.2.4 PFOS 代谢中间产物的毒性问题

由于 FTOH 是 PFCAs 的已知前体^[71-72], 导致其在生物转化时会产生 PFCAs, 加重污染并会产生生物毒性。PFOS 在降解过程中也有可能产生类似的有毒中间产物, 降低微生物的活性, 影响降解过程, 因此需要采取一定措施降低代谢中的有毒产物。有研究^[47,49,62]探索了不同条件下 FTOH 转化过程中 PFCAs 的生成速率: Yu 等^[47]探究了好氧/缺氧/厌氧条件下, 活性污泥中的微生物将 FTOH 转化为 PFCAs 的速率, 发现有氧条件下, PFCAs 产生速率较高。同时 Fseng 等^[49]发现白腐菌在降解 6:2 FTOH 时具有更低的 PFCAs 产出率。我们认为在进行 PFOS 降解时也可以采用控制反应条件、改变菌种比例、改变菌种类型等方法以降低高毒性产物的产出率。

3 PFOS 生物降解的展望

目前关于 PFOS 生物降解的相关研究仍然较少, 但生物降解作为一种低投入、操作简易的降解方式, 有着巨大的前景。PFOS 生物降解的未来发展方向可能有三方面。

3.1 通过基因工程与酶工程改造微生物或相关酶降解 PFOS

从热力学角度来看, PFOS 可以作为微生物呼吸的能量来源, 但是实际上观察到的厌氧降解 PFOS 的野生微生物仍然较少。尽管 PFOS 广泛存在于环境中, 但对于微生物来说, 以 PFOS 作为呼吸作用的碳源还较为困难, 主要原因是来自 C-F 键的高键能^[3], 普通的生化反应可能无法达到该程度的能量, 可以考虑采用酶工程改造微生物产生的天然酶, 提高其催化能力, 促进断键反应的发生。自然环境中还存在着一些目前无法在实验室中培养的微生物, 但是随着测序技术的发展, 可以借助分子生物学的方法对它们进行研究。例如可以挖掘这些微生物中与降解 PFOS 有关的功能基因, 进行基因组装, 实现这类基因的高效表达; 甚至设计人工代谢途径, 从而对 PFOS 进行降解^[73-74]。

3.2 结合物理或化学降解方法共同降解

在仅使用生物降解的方法难以降解某种污染物时, 研究者们往往会采用生物降解结合其他降解的方法。如马建鹏等^[75]采用纳米零价铁(nanoscale zero-valent iron, NZVI)结合微生物在好氧条件下共同降解了五氯苯, 该研究将 NZVI 的脱卤作用与微生物的分解代谢有效结合, 一方面利用假单胞菌去除了 NZVI 催化脱氯的副产物, 另一方面克服了假单胞菌无法独自好氧脱氯的弊端, 大大提高了降解效率。目前针对物理或者化学降解 PFOS 的方法研究^[28-38]较多, 并且物理或者化学的方法容易达到较高的能量, 从而打断化学键。主要的思路是利用如超声或者光化学的方法先打破外层的保护壳, 使微生物更好地和中心碳原子接触反应; 或者打断 C-C 键分割成多个短链结构, 降低微生物降解难度。

3.3 以合成生物学的思想生物降解 PFOS

合成生物学的概念出现于 20 世纪, 目前对于合成生物学仍没有确定的定义。一般认为合成生

生物学是应用工程学原理,将具有特定功能的 DNA 片段构成标准化的元件库,再按照一定的原则进行组装,构成具有全新功能或者增强特定功能的生物模块、网络或者生物体等^[72]。合成微生物群落是合成生态学中的一个研究方向,指将两种或两种以上的微生物在确定的环境条件下共同培养构建而成的人工群落体系^[76]。

目前的研究表明,单一微生物存在降解效率低和降解不彻底等现象,这对 PFOS 生物降解机制及其污染修复等的研究带来一定的障碍。合成生

物学为 PFOS 的生物降解提供了一种新的思路,这种方法构成的混合菌群已经被证明在合成或处理某些物质方面比单一菌株更有效^[77]。Wang 等^[58]发现来自一种污泥的菌群可能无法降解 6:2 FTS,但是将多种活性污泥混合以后可以降解,这种现象为合成生物学降解 PFOS 提供了可能。同时,以合成生物学原理构建的微生物群落,因为更少的物种和人工的环境,会更加便于后期调控。

图 2 给出了两种合成生物学思路降解 PFOS 的技术路线图。其中,图 2A 是“自下而上”构建 PFOS

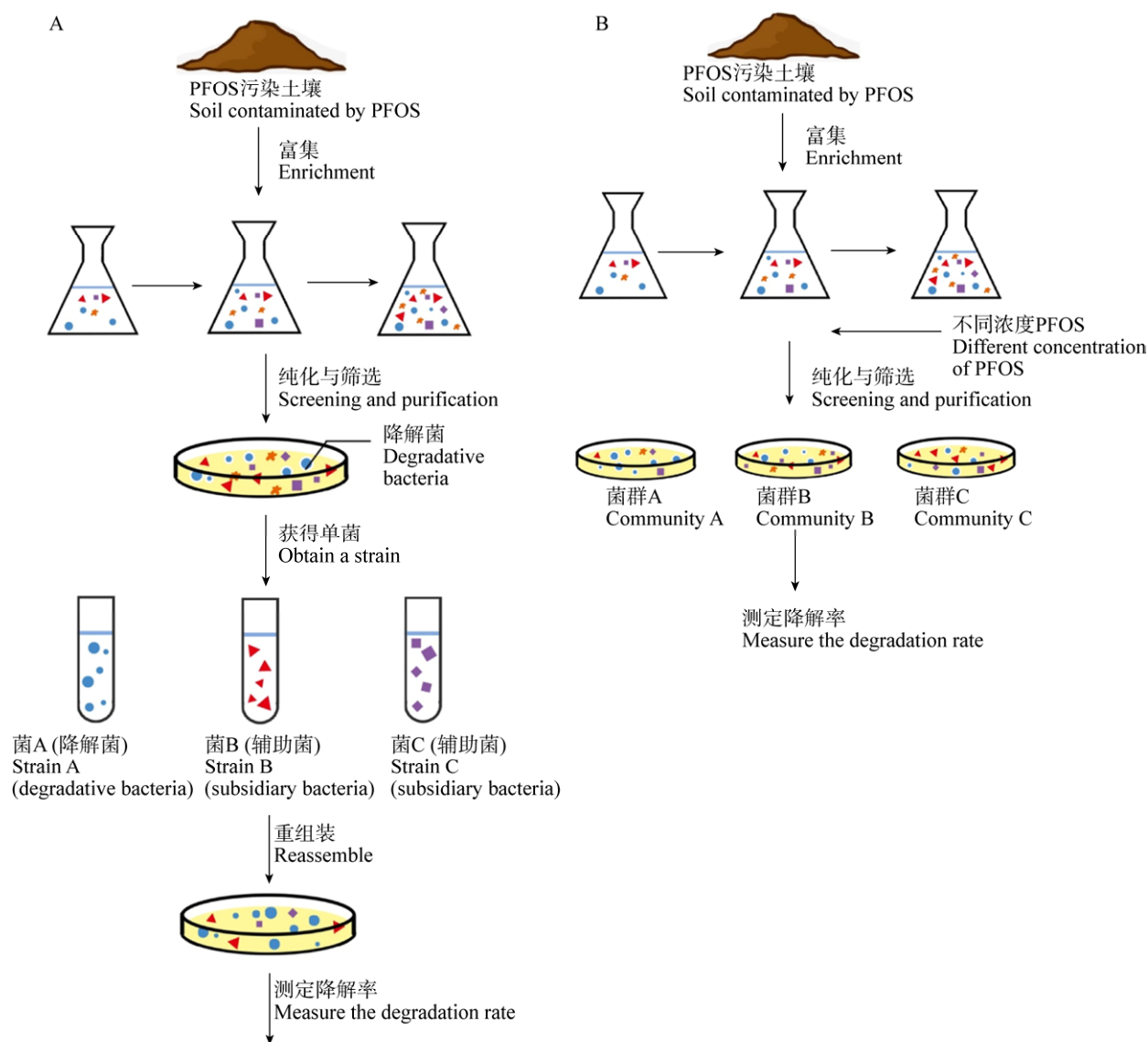


图 2 “自下而上”(A)和“自上而下”(B)构建 PFOS 降解菌群的策略

Figure 2 “Bottom to up” (A) and “Top to down” (B) strategy for constructing PFOS-degrading microflora

降解菌群的策略, 该策略先在长期受 PFOS 污染的土壤中富集菌群, 再进行筛选与纯化, 直到获得不同的单菌。将单菌按照一定的规则进行重新组装, 构建合成群落, 对比合成群落与每种单菌的 PFOS 降解率。图 2B 是“自上而下”构建 PFOS 降解菌群的策略, 该策略先在长期受 PFOS 污染的土壤中富集菌群, 再进行筛选与纯化, 但不需要纯化至获得单菌, 而是以不同浓度的 PFOS 作为筛选条件, 筛选获得不同的微生物群落组合。测定不同

群落的 PFOS 降解率, 选择降解率较高的群落进一步探究代谢机制和群落结构, 从而达到后期调控强化群落功能的目的。

总而言之, 目前关于 PFOS 生物降解的研究较少, 而仅有的几个降解研究中, 也只给出了 PFOS 降解的一些产物, 并未对于整个的代谢途径进行分析。本文结合目前关于 PFOS 及其他全氟化合物的生物降解案例, 推测出两条可能的 PFOS 生物降解途径, 如图 3 所示。途径 I 是根据栗强发采用维

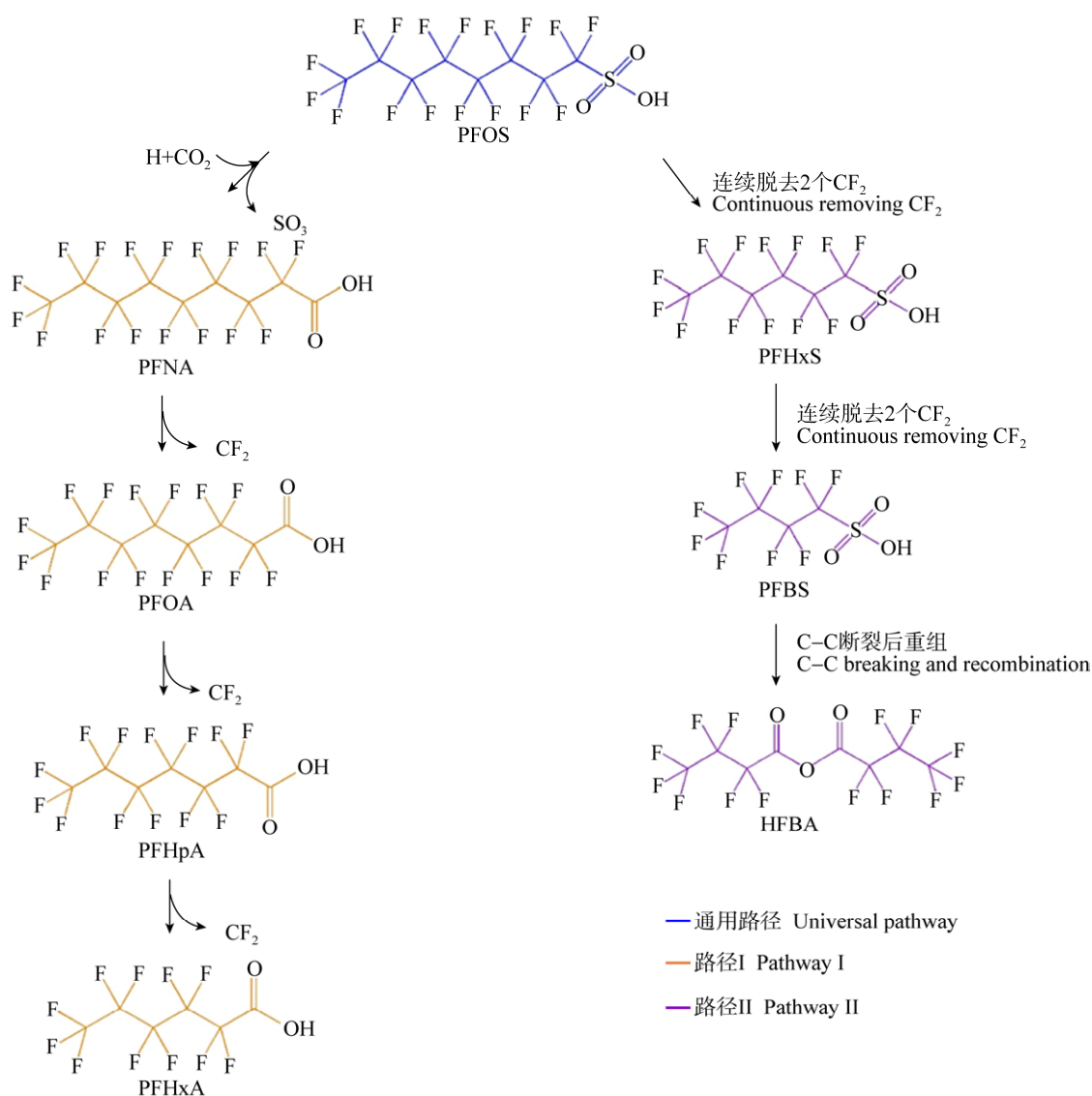


图 3 PFOS 可能的生物降解路径

Figure 3 Potential biodegradation pathway of PFOS

生素 B₁₂ 和柠檬酸钛(III)一起构建的生物分子降解有机物的仿生系统^[78]推测的一条降解途径,该途径的核心步骤是脱去磺酸基团,使 PFOS 朝 PFOA 转化,而 PFOA 相对 PFOS 更易降解^[79]。途径 II 是根据目前已有的两个生物 PFOS 降解案例^[51-52]推测出的一条降解途径,该途径的核心是逐步脱氟,但由于该途径目前研究有限,一些中间产物并不明了,因此仅根据测定产物推测其降解过程,同时该降解过程中存在 C-C 断裂的可能性。

4 结语

尽管目前在 PFOS 生物降解中仍存在一系列的问题,但是生物降解作为一种环境友好型的降解方式,有着巨大的发展空间。在未来,随着分子生物学相关技术以及化学分析技术的发展,希望可以推动 PFOS 等一系列难降解持久性有机污染物生物降解技术的发展。

REFERENCES

- [1] Giesy JP, Naile JE, Khim JS, et al. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals[A]/Whitacre DM. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology[M]. New York: Springer, 2010: 1-52
- [2] Shi YL, Pan YY, Wang JM, et al. Perfluorinated chemicals related environmental problems[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(2): 369-376 (in Chinese)
史亚利, 潘媛媛, 王杰明, 等. 全氟化合物的环境问题[J]. 化学进展, 2009, 21(2): 369-376
- [3] Zhang PP. Study on removal methods of persistent organic pollutants PFOS in water[D]. Beijing: Master's Thesis of Capital University of Economics and Business, 2016 (in Chinese)
张盼盼. 水体中持久性有机污染物 PFOS 的去除方法研究[D]. 北京: 首都经济贸易大学硕士学位论文, 2016
- [4] Petoumenou MI, Pizzo F, Cester J, et al. Comparison between bioconcentration factor (BCF) data provided by industry to the European Chemicals Agency (ECHA) and data derived from QSAR models[J]. Environmental Research, 2015, 142: 529-534
- [5] Fujii S, Polprasert, C, Tanaka S, et al. New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds — a review paper[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2007, 56(5): 313-326
- [6] Zheng L, Dong GH, Zhang YH, et al. Type 1 and Type 2 cytokines imbalance in adult male C57BL/6 mice following a 7-day oral exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS)[J]. Journal of Immunotoxicology, 2011, 8(1): 30-38
- [7] Lv QY, Wan B, Guo LH. Immunotoxic effects of perfluorooctane sulfonate exposure in adult male BALB/c mice and the mechanisms[A]/Summary of the 2nd Session of the 28th Annual Academic Meeting of the Chinese Chemical Society[C]. Beijing: Chinese Chemical Society, 2012: 129 (in Chinese)
吕琪妍, 万斌, 郭良宏. 全氟辛烷磺烷基化合物的免疫毒性效应和机制研究[A]/中国化学会第 28 届学术年会第 2 分会场摘要集[C]. 北京: 中国化学会, 2012: 129
- [8] Li HZ, Liu JT, Zhang CL, et al. Reproductive toxicity of PFOS adolescent exposure to adult male rats[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2012, 7(4): 434-438 (in Chinese)
李洪志, 刘洁婷, 张春雷, 等. PFOS 青春暴露对成年雄性大鼠的生殖毒性[J]. 生态毒理学报, 2012, 7(4): 434-438
- [9] Ma Y, Yang CZ, Liu X, et al. Study of pregnancy exposure to PFOS on reproductive toxicities and mechanism in male offspring rats[J]. Journal of Sichuan University (Medical Science Edition), 2015, 46(4): 564-567 (in Chinese)
马英, 杨春壮, 刘星, 等. 妊娠期染毒 PFOS 对子代成年雄鼠生殖毒性作用及机制探讨[J]. 四川大学学报: 医学版, 2015, 46(4): 564-567
- [10] Qin RN. The genetic toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS)[D]. Shenyang: Master's Thesis of Liaoning University, 2012 (in Chinese)
秦若男. 全氟辛烷磺酸的遗传毒性研究[D]. 沈阳: 辽宁大学硕士学位论文, 2012
- [11] Wan YJ. Hepatic and cardiac developmental toxicity of PFOS prenatal exposure[D]. Wuhan: Doctoral Dissertation of Huazhong University of Science and Technology, 2010 (in Chinese)
万延建. PFOS 的肝脏和心脏发育毒性研究[D]. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2010
- [12] Yang XS, Wang L, Sun W, et al. Effects of perfluorooctane sulfonate on amino acid neurotransmitters and glutamine synthetase in rats[J]. Journal of Hygiene Research, 2009, 38(1): 19-21 (in Chinese)
杨小混, 王烈, 孙巍, 等. 全氟辛烷磺酸对大鼠脑组织氨基酸类神经递质和谷氨酰胺合成酶的影响[J]. 卫生研究, 2009, 38(1): 19-21
- [13] Yang XS, Wang L, Jin YH, et al. Study on effect of PFOS exposure on excitatory amino acids in rats[J]. Chinese Journal of Public Health, 2008(7): 870-871 (in Chinese)
杨小混, 王烈, 金一和, 等. 全氟辛烷磺酸对大鼠兴奋性氨基酸影响[J]. 中国公共卫生, 2008(7): 870-871
- [14] Du GZ. Studies on the endocrine-disrupting effects of PFOA

- and PFOS[D]. Nanjing: Doctoral Dissertation of Nanjing Medical University, 2013 (in Chinese)
- 杜桂珍. 全氟化合物 PFOA、PFOS 内分泌干扰效应的研究[D]. 南京: 南京医科大学博士学位论文, 2013
- [15] Alexander BH, Olsen GW. Bladder cancer in perfluorooctanesulfonyl fluoride manufacturing workers[J]. *Annals of Epidemiology*, 2007, 17(6): 471-478
- [16] Wang JM, Shi YL, Pan YY, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in viscera and muscle of farmed pigs and chickens in Beijing, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(31): 3550-3555
- [17] Mei SF. Production, application and standard status of domestic and foreign standards of PFOS/PFOA in China[J]. *Organo-Fluorine Industry*, 2008(1): 21-25 (in Chinese)
- 梅胜放. 我国 PFOS/PFOA 的生产、应用以及国内外标准现状[J]. *有机氟工业*, 2008(1): 21-25
- [18] Sun JS, Wang SL. Pollution characteristics of PFOA and PFOS in typical wetlands of Shandong Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(7): 1528-1538 (in Chinese)
- 孙建树, 王世亮. 山东省典型湿地水体和沉积物中全氟辛烷羧酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的污染特征[J]. *环境化学*, 2019, 38(7): 1528-1538
- [19] So MK, Miyake Y, Yeung WY, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(11): 2085-2095
- [20] Wang TY, Khim JS, Chen CL, et al. Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: comparison to level of industrialization[J]. *Environment International*, 2012, 42: 37-46
- [21] Wang BB, Cao MH, Zhu HD, et al. Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(3): 468-473
- [22] Li FS, Sun HW, Hao ZN, et al. Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu Drainage Canal in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2): 265-271
- [23] Chen J, Wang LL, Zhu HD, et al. Spatial distribution of perfluorooctanoic acids and perfluorinate sulphonates in surface water of East Lake[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8): 2586-2591 (in Chinese)
- 陈静, 王琳玲, 朱湖地, 等. 东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征[J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2586-2591
- [24] Liu B, Jin YH, Yu QL, et al. Investigation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) pollution in the surface water of the Songhua River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(3): 480-486 (in Chinese)
- 刘冰, 金一和, 于棋麟, 等. 松花江水系江水中全氟辛烷磺酸和全氟辛酸污染现状调查[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(3): 480-486
- [25] Sinclair E, Kim SK, Akinleye HB, et al. Quantitation of gas-phase perfluoroalkyl surfactants and fluorotelomer alcohols released from nonstick cookware and microwave popcorn bags[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4): 1180-1185
- [26] Moriwaki H, Takata Y, Arakawa R. Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5(5): 753-757
- [27] Song YM, Zhou LN, Hao WL, et al. Pollution status and related research progress of perfluorinated compounds[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(10): 82-86 (in Chinese)
- 宋彦敏, 周连宁, 郝文龙, 等. 全氟化合物的污染现状及国内外研究进展[J]. *环境工程*, 2017, 35(10): 82-86
- [28] Tang CY, Fu QS, Robertson AP, et al. Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7343-7349
- [29] Tang CY, Fu QC, Criddle CS, et al. Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(6): 2008-2014
- [30] Zhang Y. Analysis and detection of trace perfluorinated compounds in water and study on removal characteristics of nanofiltration membrane[D]. Xi'an: Master's Thesis of Xi'an University of Architecture and Technology, 2017 (in Chinese)
- 张一. 水中痕量全氟化合物的分析检测及纳滤膜去除特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学硕士学位论文, 2017
- [31] Yu Q, Zhang RQ, Deng SB, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study[J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 1150-1158
- [32] Antoniou MG, Andersen HR. Comparison of UVC/S₂O₈²⁻ with UVC/H₂O₂ in terms of efficiency and cost for the removal of micropollutants from groundwater[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: S81-S88
- [33] Lin AYC, Panchangam SC, Chang CY, et al. Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via ozonation under alkaline condition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 243: 272-277
- [34] Zang CY, Zhang S, Sun LP, et al. Kinetic and process control of CNT-induced catalytic ozonation of PFOS[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(3): 1459-1464 (in Chinese)
- 臧春元, 张硕, 孙力平, 等. 碳纳米管催化臭氧降解

- PFOS 动力学与过程控制[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1459-1464
- [35] Han HL, Wang HJ, Dong WY. Influencing factors on the degradation of PFOS through VUV-SO₃²⁻[J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1477-1482 (in Chinese)
韩慧丽, 王宏杰, 董文艺. 真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1477-1482
- [36] Jin L, Zhang PY. Photochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in an anoxic alkaline solution by 185nm vacuum ultraviolet[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 241-247
- [37] Moriwaki H, Takagi Y, Tanaka M, et al. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(9): 3388-3392
- [38] Rodriguez-Freire L, Balachandran R, Sierra-Alvarez R, et al. Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 662-669
- [39] Schultz MM, Barofsky DF, Field JA. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(1): 289-295
- [40] Yu Q, Deng SB, Yu G. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents[J]. Water Research, 2008, 42(12): 3089-3097
- [41] Choi S, Lee HS, Kim SW, et al. Thermal plasma analysis for PFCs pyrolysis process on a large scale[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2009, 55(51): 1819-1824
- [42] Xie HD, Sun B, Zhu XM. Abatement of perfluorocompounds with microwave plasma in atmospheric pressure environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3): 765-769
- [43] Remde A, Debus R. Biodegradability of fluorinated surfactants under aerobic and anaerobic conditions[J]. Chemosphere, 1996, 32(8): 1563-1574
- [44] Schröder HF. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1020(1): 131-151
- [45] Meesters RJW, Schröder HF. Perfluorooctane sulfonate-a quite mobile anionic anthropogenic surfactant, ubiquitously found in the environment[J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2004, 50(5): 235-242
- [46] Li F, Su QF, Zhou ZM, et al. Anaerobic biodegradation of 8:2 fluorotelomer alcohol in anaerobic activated sludge: metabolic products and pathways[J]. Chemosphere, 2018, 200: 124-132
- [47] Yu XL, Takabe Y, Yamamoto K, et al. Biodegradation property of 8:2 fluorotelomer alcohol (8:2 FTOH) under aerobic/anoxic/anaerobic conditions[J]. Journal of Water and Environment Technology, 2016, 14(3): 177-190
- [48] Lewis M, Kim MH, Wang N, et al. Engineering artificial communities for enhanced FTOH degradation[J]. Science of the Total Environment, 2016, 572: 935-942
- [49] Tseng N, Wang N, Szostek B, et al. Biotransformation of 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) by a wood-rotting fungus[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(7): 4012-4020
- [50] Kim MH, Wang N, Chu KH. 6:2 Fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) biodegradation by multiple microbial species under different physiological conditions[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(4): 1831-1840
- [51] Kwon BG, Lim HJ, Na SH, et al. Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant[J]. Chemosphere, 2014, 109: 221-225
- [52] Huang S, Jaffé PR. Defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) by *Acidimicrobium* sp. strain A6[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(19): 11410-11419
- [53] Key BD, Howell RD, Criddle CS. Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* sp. strain D2[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(15): 2283-2287
- [54] Liu JX, Lee LS, Nies LF, et al. Biotransformation of 8:2 fluorotelomer alcohol in soil and by soil bacteria isolates[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(23): 8024-8030
- [55] Kim MH, Wang N, McDonald T, et al. Biodefluorination and biotransformation of fluorotelomer alcohols by two alkane-degrading *Pseudomonas* strains[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, 109(12): 3041-3048
- [56] Ren G, Ma AZ, Zhuang YF, et al. Electron acceptors for anaerobic oxidation of methane drive microbial community structure and diversity in mud volcanoes[J]. Environmental Microbiology, 2018, 20(7): 2370-2385
- [57] Cheng FF, Ma AZ, Zhuang GQ, et al. Exogenous *N*-acyl-homoserine lactones enhance the expression of flagella of *Pseudomonas syringae* and activate defence responses in plants[J]. Molecular Plant Pathology, 2018, 19(1): 104-115
- [58] Wang N, Liu JX, Buck RC, et al. 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants[J]. Chemosphere, 2011, 82(6): 853-858
- [59] Wang N, Szostek B, Buck RC, et al. 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: pathways, metabolites, and metabolite yields[J]. Chemosphere, 2009, 75(8): 1089-1096
- [60] Liu JX, Wang N, Szostek B, et al. 6-2 Fluorotelomer alcohol

- aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(4): 437-444
- [61] Zhao LJ, Folsom PW, Wolstenholme BW, et al. 6:2 Fluorotelomer alcohol biotransformation in an aerobic river sediment system[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 203-209
- [62] Zhang S, Szostek B, Mccausland PK, et al. 6:2 and 8:2 fluorotelomer alcohol anaerobic biotransformation in digester sludge from a WWTP under methanogenic conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4227-4235
- [63] Liu JX, Avendaño SM. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: a review[J]. *Environment International*, 2013, 61: 98-114
- [64] Ochoa-Herrera V, Sierra-Alvarez R, Somogyi A, et al. Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(9): 3260-3264
- [65] Liou JSC, Szostek B, DeRito CM, et al. Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2): 176-183
- [66] Holliger C, Wohlfarth G, Diekert G. Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1998, 22(5): 383-398
- [67] Chen Q, Cheng Z, Du LL, et al. A sensitive three-signal assay for the determination of PFOS based on the interaction with Nile blue A[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(25): 3052-3058
- [68] Lei AY. Preparation of electrochemical biosensor based on biological fuel cell and its selective determination of PFOS[D]. Dalian: Master's Thesis of Dalian University of Technology, 2013 (in Chinese)
雷阿玥. 生物燃料电池型全氟辛烷磺酸传感器的制备及检测[D]. 大连: 大连理工大学硕士学位论文, 2013
- [69] Fang C, Wu JJ, Sobhani Z, et al. Aggregated-fluorescent detection of PFAS with a simple chip[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(2): 163-170
- [70] van Beilen JB, Panke S, Lucchini S, et al. Analysis of *Pseudomonas putida* alkane-degradation gene clusters and flanking insertion sequences: evolution and regulation of the *alk* genes[J]. *Microbiology*, 2001, 147(6): 1621-1630
- [71] Washington JW, Jenkins TM. Abiotic hydrolysis of fluorotelomer-based polymers as a source of perfluorocarboxylates at the global scale[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14129-14135
- [72] Frömel T, Knepper TP. Biodegradation of fluorinated alkyl substances[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 208: 161-177
- [73] Lv YK, Du GC, Chen J, et al. Advances in synthetic biology[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2015, 31(4): 134-148 (in Chinese)
吕永坤, 堵国成, 陈坚, 等. 合成生物学技术研究进展[J]. *生物技术通报*, 2015, 31(4): 134-148
- [74] Huang PW, Gong DC, Dai CC, et al. Application of gene assemblies in synthetic biology[J]. *Microbiology China*, 2018, 45(6): 1358-1368 (in Chinese)
黄鹏伟, 龚大春, 戴传超, 等. 基因组装技术在合成生物学中的应用[J]. *微生物学通报*, 2018, 45(6): 1358-1368
- [75] Ma JP, Ma AZ, Wang YW, et al. Integrated zero-valent iron nanoparticles and *Pseudomonas* sp. strains system enhance degradation of pentachlorobenzene[J]. *Microbiology China*, 2019, 46(11): 2857-2864 (in Chinese)
马建鹏, 马安周, 王愉琬, 等. 纳米零价铁耦合假单胞菌协同高效降解五氯苯[J]. *微生物学通报*, 2019, 46(11): 2857-2864
- [76] de Roy K, Marzorati M, van Den Abbeele P, et al. Synthetic microbial ecosystems: an exciting tool to understand and apply microbial communities[J]. *Environmental Microbiology*, 2014, 16(6): 1472-1481
- [77] Zuroff TR, Curtis WR. Developing symbiotic consortia for lignocellulosic biofuel production[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 93(4): 1423-1435
- [78] Su QF. Reductive degradation of perfluorooctane sulfonate catalyzed by vitamin B₁₂[D]. Xiamen: Master's Thesis of Huaqiao University, 2018 (in Chinese)
粟强发. 维生素 B₁₂ 催化还原降解全氟辛磺酸[D]. 厦门: 华侨大学硕士学位论文, 2018
- [79] Yi LB, Chai LY, Xie Y, et al. Isolation, identification, and degradation performance of a PFOA-degrading strain[J]. *Genetics and Molecular Research*, 2016, 15(2): gmr.15028043