

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第7期

Vol.33 No.7

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                           |                                                 |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究                                   | 吴起鑫, 韩贵琳 (2145)                                 |
| 成都春季生物质燃烧和沙尘期间气溶胶散射特征及其重建                                 | 岳建华, 陶俊, 林泽健, 朱李华, 曹军骥, 罗磊 (2151)               |
| 太湖上空大气气溶胶光学厚度及其特征分析                                       | 饶加旺, 马荣华, 段洪涛, 姜广甲, 尚琳琳, 周琳 (2158)              |
| 环上海地区干霾气溶胶垂直分布的季节变化特征                                     | 徐婷婷, 秦艳, 耿福海, 陈勇航, 张华, 刘琼, 马晓骏 (2165)           |
| 南京冬季市区和郊区气溶胶中 PAHs 浓度的昼夜特征及粒径分布                           | 张红亮, 樊曙先, 顾凯华, 朱彬, 范洋, 祖繁, 李红双, 孟庆紫, 何佳宝 (2172) |
| 青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征                                  | 刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺 (2180)               |
| 城市污水处理厂生成的微生物气溶胶的污染特性                                     | 邱雄辉, 李彦鹏, 牛铁军, 李美玲, 马智慧, 苗莹, 王湘君 (2191)         |
| 基于 WEPS 模型的天津郊区土壤风蚀起尘及对中心城区迁移量估算                          | 陈莉, 韩婷婷, 李涛, 姬亚芹, 白志鹏, 王斌 (2197)                |
| 浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究                                     | 高嵩, 石晓勇, 王婷 (2204)                              |
| 福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析                                       | 李雪丁 (2210)                                      |
| HSPF 水文水质模型应用研究综述                                         | 李兆富, 刘红玉, 李燕 (2217)                             |
| 城市降雨径流模拟的参数不确定性分析                                         | 黄金良, 林杰, 杜鹏飞 (2224)                             |
| 利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度                               | 姜广甲, 马荣华, 段洪涛 (2235)                            |
| 嘉善地区水环境敏感点水质影响权重分析及风险等级判定                                 | 谢蓉蓉, 逢勇, 张倩, 陈可, 孙明园 (2244)                     |
| 重庆市盘溪河水质不同季节日变化规律及水质评价                                    | 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强, 张烨 (2251)         |
| 南京市湿地水质对城市化影响强度的响应研究                                      | 郝敬锋, 刘红玉, 胡和兵, 安静, 张小红 (2259)                   |
| 宁夏沙湖浮游植物与水环境因子关系的研究                                       | 邱小琮, 赵红雪, 孙晓雪 (2265)                            |
| 影响太子河流域鱼类空间分布的不同尺度环境因子分析                                  | 丁森, 张远, 渠晓东, 孔维静, 刘思思, 孟伟 (2272)                |
| 大型底栖动物生物评价指数比较与应用                                         | 耿世伟, 渠晓东, 张远, 林坤德 (2281)                        |
| 青藏高原纳木错流域水体总汞的时空分布特征                                      | 王康, 康世昌, 郭军明, 张强弓, 黄杰, 郑伟 (2288)                |
| 青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征                                    | 郭军明, 康世昌, 张强弓, 黄杰, 王康 (2295)                    |
| 用物理-生态集成技术局部控制富营养化                                        | 李秋华, 夏品华, 吴红, 林陶, 张友春, 李存雄, 陈丽丽, 杨帆 (2303)      |
| 太湖氮素出入湖通量与自净能力研究                                          | 陈小锋, 揣小明, 曾巾, 刘涛, 杨柳燕 (2309)                    |
| 富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应                                       | 袁探, 华玉妹, 朱端卫, 赵建伟, 蔡建波 (2315)                   |
| 巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究                                        | 温胜芳, 单保庆, 张洪 (2322)                             |
| 南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究                                      | 方利江, 吴有方, 丁中原, 马子龙, 柳敏, 高宏 (2330)               |
| 东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究                            | 林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干 (2335)                |
| 嘉陵江重庆段表层水体多环芳烃的污染特征                                       | 蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 杜炯 (2341)                        |
| 电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源                              | 王学彤, 李元成, 缪绎, 张媛, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (2347)     |
| 基于梯形模糊数的沉积物重金属污染风险评价模型与实例研究                               | 李飞, 黄瑾辉, 曾光明, 唐晓娇, 白兵, 蔡青, 祝慧娜, 梁婕 (2352)       |
| 渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响                                      | 秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 张雷, 时瑶, 曹伟 (2359)                |
| 崇明东滩表层沉积物重金属空间分布特征及其污染评价                                  | 李雅娟, 杨世伦, 侯立军, 周菊珍, 刘英文 (2368)                  |
| 白洋淀底泥重金属形态及竖向分布                                           | 李必才, 何连生, 杨敏, 孟睿, 袁冬海, 席北斗, 舒俭民 (2376)          |
| 西南涌酸挥发硫化物浓度水平及影响因素研究                                      | 刘晓冰, 温琰茂, 利锋, 吴昌华, 段志鹏 (2384)                   |
| 氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制                                          | 刘冰, 范辉, 余国忠, 于鑫, 赵承美, 李清飞, 张舒婷, 魏博 (2394)       |
| Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性                               | 张玉红, 张爱丽, 周集体, 孙筱雨 (2403)                       |
| 声电氧化处理扑热息痛的研究                                             | 戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚, 陈建孟 (2410)                    |
| 粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究                            | 白玉洁, 张爱丽, 周集体 (2419)                            |
| 利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究                                  | 张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李龙, 王籽人, 董义兴 (2427)         |
| Zn/Cr 型阴离子黏土的制备、表征及其对活性艳橙 X-GN 的去除性能研究                    | 王小蓉, 吴平霄 (2432)                                 |
| 核电站低放射性废水在封闭水体中的输移规律研究                                    | 武国正, 徐宗学 (2438)                                 |
| A + OSA 污泥减量工艺碳元素平衡与减量机制研究                                | 翟小敏, 高旭, 张曼曼, 贾丽, 郭劲松 (2444)                    |
| 系列混合碳源在 EBPR 系统颗粒化进程中的影响研究                                | 蒋涛, 孙培德, 徐少娟 (2451)                             |
| 氧化还原介体催化强化 <i>Paracoccus versutus</i> 菌株 GW1 反硝化特性研究      | 李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博 (2458)         |
| 1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析                                | 刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 朱大玲 (2464)                       |
| 蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化                                      | 秦仁炳, 朱显峰, 吴珂, 张晶晶, 赵海康 (2470)                   |
| 双季稻田 CH <sub>4</sub> 和 N <sub>2</sub> O 排放特征及品种筛选研究       | 傅志强, 朱华武, 陈灿, 黄瑛 (2475)                         |
| 闽江河口短叶茳苳湿地 CH <sub>4</sub> 和 N <sub>2</sub> O 排放对氮输入的短期响应 | 牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 孙志高 (2482)                        |
| 青海三江源地区退化草地土壤全氮的时空分异特征                                    | 彭景涛, 李国胜, 傅瓦利, 易湘生, 蓝家程, 袁波 (2490)              |
| 不同降雨条件下侵蚀泥沙黏粒含量的变化规律                                      | 吴凤至, 史志华, 方怒放, 岳本江 (2497)                       |
| 土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响                                  | 吴曼, 徐明岗, 张文菊, 武海雯 (2503)                        |
| 多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应                                     | 潘澄, 滕应, 骆永明, 涂晨, 李秀芬, 马婷婷, 张满云, 李振高, 宋静 (2510)  |
| 不同作物根系多环芳烃吸收特征差异的比较研究                                     | 梁宵, 占新华, 周立祥 (2516)                             |
| 废气和废渣协同作用脱钠反应特性及机制研究                                      | 伊元荣, 韩敏芳 (2522)                                 |
| 中国第三产业能源碳排放影响要素指数分解及实证分析                                  | 卢愿清, 史军 (2528)                                  |
| 《环境科学》征稿简则 (2431)                                         |                                                 |
| 《环境科学》征订启事 (2532)                                         |                                                 |
| 信息 (2157, 2271, 2367, 2418)                               |                                                 |

# 蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化

秦仁炳, 朱显峰\*, 吴珂, 张晶晶, 赵海康

(河南大学生命科学学院和生物工程研究所, 开封 475004)

**摘要:** 利用蜜环菌发酵所得的漆酶粗酶液直接对2种氯酚类污染物2,4-二氯酚(2,4-DCP)和2-氯酚(2-CP)进行催化降解实验,探讨了反应时间、pH值、反应温度、氯酚浓度、以及漆酶酶量对其降解效果的影响,得出了最适降解条件并对其降解动力学进行分析.结果表明,在适宜的条件下,漆酶粗酶液可有效降解2,4-DCP和2-CP且蜜环菌漆酶催化降解2,4-DCP的能力较强,2,4-DCP最适降解温度为40℃,最适浓度为75 mg·L<sup>-1</sup>,最适酶量为0.1 U·mL<sup>-1</sup>,最适pH值为6.5,在最优条件下反应10 h后,2,4-DCP最高降解率可达97%以上.2-CP最适降解温度为50℃,最适浓度为100 mg·L<sup>-1</sup>,最适酶量为0.1 U·mL<sup>-1</sup>,最适pH值为6,在最优条件下反应10 h后,2-CP最高降解率高达93%以上.蜜环菌漆酶粗酶液对2,4-DCP和2-CP的降解反应符合一级动力学特征.结果表明蜜环菌粗漆酶液能有效转化氯酚类化合物,说明该酶在酚类污染治理和环境保护等方面有潜在应用价值.

**关键词:** 氯酚; 漆酶; 催化降解; 蜜环菌; 优化

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2470-05

## Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from *Amillariella mellea*

QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, ZHANG Jing-jing, ZHAO Hai-kang

(College of Life Science and Institute of Bioengineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

**Abstract:** Crude laccase extracted from the *Amillariella mellea* fermentation broth was directly used to catalyze the degradation of 2,4-chlorophenol (2,4-DCP) and 2-chlorophenol (2-CP). The effects of reaction time, pH, temperature, chlorophenol concentration, and laccase dosage on the removal efficiency of chlorophenols were investigated. Optimal catalytic conditions for the degradation of chlorophenols were obtained and the degradation kinetics were analyzed. The results indicated that the crude laccase from *Amillariella mellea* was able to effectively degrade 2,4-DCP and 2-CP, with higher catalytic ability towards 2,4-DCP degradation. For 2,4-DCP degradation, the optimal temperature was 40℃, the optimal substrate concentration was 75 mg·L<sup>-1</sup>, the optimal enzyme dosage was 0.1 U·mL<sup>-1</sup>, and the optimal pH was 6.5. Under these conditions, the maximum degradation rate of 2,4-DCP reached >97% after 10 h. For 2-DCP degradation, the optimal temperature was 50℃, the optimal substrate concentration was 100 mg·L<sup>-1</sup>, the optimal enzyme dosage was 0.1 U·mL<sup>-1</sup>, and the optimal pH was 6. Under these conditions, the maximum degradation rate of 2-CP was over 93% after 10 h. The reaction process of laccase-catalyzed 2,4-DCP and 2-CP degradation obeyed the first-order kinetics equation. The laccase from *Amillariella mellea* was able to effectively degrade chlorophenols, indicating its potential application value in phenolic pollutant control and environmental protection.

**Key words:** chlorophenol; laccase; degradation; *Amillariella mellea*; optimization

氯酚类物质是一类非常重要的工业有机化合物,被广泛应用于许多商品如染料、防腐剂、除草剂、杀虫和杀菌剂等.氯酚类对生物组织具有较强的变性作用并具有腐蚀性会对环境和人体健康造成严重的危害,氯酚分别被中国、美国及欧洲一些国家确定为优先污染物<sup>[1]</sup>.其去除方法的研究引起人们的广泛重视,目前报道的降解氯酚的方法有超声波降解技术<sup>[2]</sup>、吸附法<sup>[3]</sup>、微波技术<sup>[4]</sup>、辐射降解法<sup>[5]</sup>等,它们可以有效地降解氯酚类物质,但上述方法普遍存在成本高、操作繁琐等缺点,因而限制了它们在实际生产中的进一步应用.

漆酶(Laccase, EC1.10.3.2)是一类可降解木质素的含铜多酚氧化酶,漆酶能促进木质素及其前体

物质分子或前体物质分子类似物等环境污染物的降解,在纸浆生物漂白、染料的脱色及其废水净化、污染物脱毒与降解等方面有着巨大的应用潜力<sup>[6]</sup>.利用漆酶(laccase)去除氯酚类污染物较之传统方法表现出一定优势,如分解效率高、操作简单、适用范围广、对环境友好等一系列优点<sup>[7]</sup>.漆酶去除酚类污染物研究已引起了国内外的广泛关注并取得了较好的降解效果<sup>[8~11]</sup>.

收稿日期: 2011-09-23; 修订日期: 2011-11-15

基金项目: 河南省科技攻关计划项目(102102310016); 河南省高校青年骨干教师资助计划项目(2010)

作者简介: 秦仁炳(1986~),男,硕士研究生,主要研究方向为资源与环境微生物, E-mail: qinrenbing@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: zhuxf73@163.com

蜜环菌是一种重要的药食兼用真菌,也是一种木腐菌,有较强的木质素分解能力,蜜环菌的木质素分解能力与其代谢过程中合成的木质素相关分解酶有关,对蜜环菌的前期发酵研究表明,蜜环菌在次级生长代谢阶段能合成一定量的胞外漆酶,且蜜环菌漆酶具有较好的热稳定性,使该酶在多酚类化合物脱毒转化和印染废水脱色降解等环境保护中具有潜在应用价值<sup>[12]</sup>. 目前国内外对蜜环菌漆酶及其应用方面的研究较少,本研究从蜜环菌漆酶的应用入手,主要分析了蜜环菌粗漆酶液对 2 种常见氯酚类污染物 2,4-DCP 和 2-CP 的降解,优化其降解条件,以期在蜜环菌漆酶在环境保护等方面的应用奠定基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 菌株与试剂

蜜环菌(*Amillariella mellea*)购自中国科学院微生物研究所,2,4-DCP 和 2-CP 购自国药集团化学试剂有限公司,其它试剂均为国产分析纯.

### 1.2 粗酶液的制备

取产酶高峰期的发酵液,于 4 000 r·min<sup>-1</sup> 常温离心 15 min,上清液即为漆酶粗提液.

### 1.3 漆酶酶活的测定<sup>[13]</sup>

以愈创木酚为底物,4 mL 50 mmol·L<sup>-1</sup> (含 1 mmol·L<sup>-1</sup> 愈创木酚) 琥珀酸钠缓冲液 (pH 4.5),加入 1 mL 酶样液,混合均匀后置于 30℃ 水浴保温反应 30 min,于 465 nm 处测光吸收值. 以 1 mL 酶液 1 min 内催化氧化 1 μmol 愈创木酚生成产物为 1 个酶活力单位. 已知 465 nm 处愈创木酚摩尔消光系数:  $\varepsilon_{465} = 1.21 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### 1.4 氯酚降解实验

氯酚的测定采用 4-氨基安替比林分光光度法<sup>[14]</sup>. 选用的脱色体系总体积为 10 mL,用柠檬酸-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 缓冲液把降解体系的 pH 值调至 5,给酶量 0.1 U·mL<sup>-1</sup>,温度为 30℃,氯酚浓度采用 50 mg·L<sup>-1</sup>. 所有对照实验除所加酶液为灭活酶液外,其他步骤均按上述同样方法进行. 降解率的计算方法:采用紫外分光光度计在最大吸收波长下测出吸光度,根据标准曲线转化成相应的质量浓度.

$$\text{降解率} = \frac{(\text{初始浓度} - \text{降解后浓度})}{\text{初始浓度}} \times 100\%$$

## 2 结果与分析

### 2.1 氯酚的标准曲线及回归方程

由图 1 和图 2 可以看出 2,4-DCP 在 0 ~ 25

mg·L<sup>-1</sup> 呈良好的线性关系 2,4-DCP 的标准曲线回归方程  $y = 0.04186x + 0.02299$ ,  $R^2 = 0.99928$ . 2-CP 在 0 ~ 10 mg·L<sup>-1</sup> 呈良好的线性关系 2-CP 的标准曲线回归方程  $y = 0.10498x + 0.01562$ ,  $R^2 = 0.99928$ .

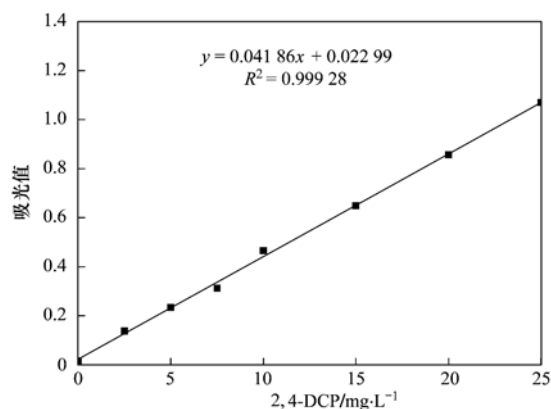


图 1 2,4-DCP 的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of 2,4-DCP

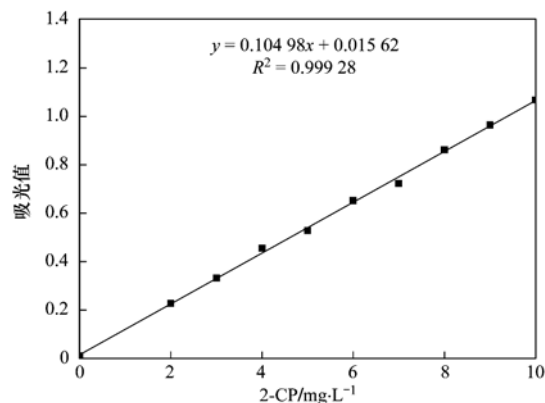


图 2 2-CP 的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of 2-CP

### 2.2 时间对蜜环菌漆酶降解氯酚的影响

2,4-DCP 和 2-CP 降解率与时间之间的关系变化曲线见图 3. 从中可以看出 2,4-DCP 和 2-CP 降解率随作用时间延长而增高,且 2,4-DCP 和 2-CP 都表现出较好的降解效果. 并且溶液由无色逐渐变为浅褐色,随着时间的延长,溶液逐渐加深并伴有褐色甚至黑色的沉淀物出现,反应液中形成的不溶物可以通过简单的离心来除去,推测这可能是酶促聚合形成的高分子聚合物<sup>[15]</sup>. 2,4-DCP 和 2-CP 分别到第 8 h 和第 5 h 后降解率不再随时间增加而增加,维持在一个较稳定范围;这时 2,4-DCP 的降解率达 89.6%. 2-CP 的降解率达 64.3%,因此以后实验 2,4-DCP 降解时间选为 8 h,2-CP 的降解时间选为 5 h.

### 2.3 温度对蜜环菌漆酶降解氯酚的影响

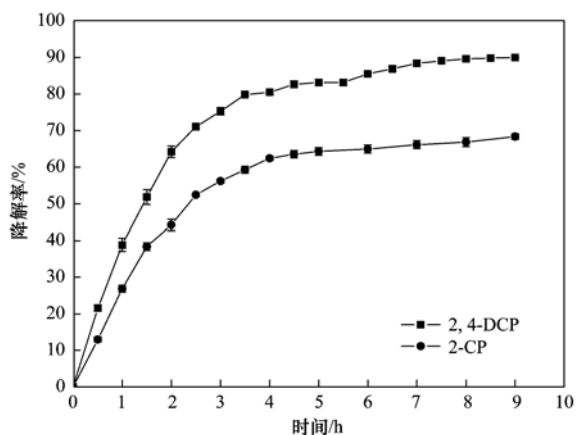


图3 时间对氯酚降解的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on the degradation of chlorophenols

图4表明,一定条件下,蜜环菌所产漆酶粗酶液在30~60℃之间时降氯酚效果较好。最适降解温度2,4-DCP和2-CP分别为40℃和50℃。这一适宜的降酚温度范围与该漆酶酶液酶活的最适温度范围不太吻合。原因除了作用底物结构不相同外,还有可能是因为粗酶液在不同温度时的热稳定性不同所造成的。结果也证实了温度越高,漆酶的活性也越大但同时漆酶活性的损失也越快;温度升高,体系中的溶解氧随之减少,不利于酶的催化反应<sup>[16]</sup>。

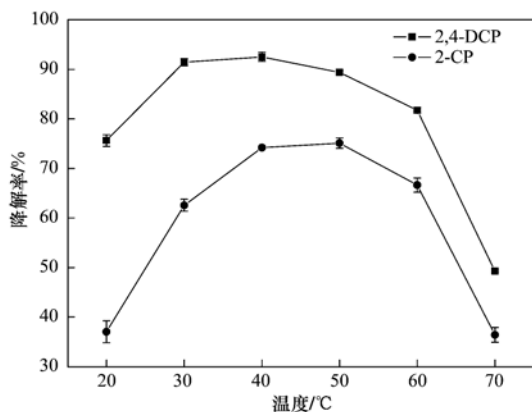


图4 温度对氯酚降解的影响

Fig. 4 Effects of temperature on the degradation of chlorophenols

#### 2.4 pH 值对蜜环菌漆酶降解氯酚的影响

从图5可以看出,pH值的变化对2,4-DCP和2-CP的降解率有很大影响。在pH值5.0~7.0之间降解效果较好。2,4-DCP和2-CP最适pH值分别为6.5和6.0。这是因为pH值的变化会改变离子平衡和蛋白质的解离状态,对酶的活性造成很大影响。漆酶降解底物时的最适作用pH值与底物的化学结构有关<sup>[15]</sup>。

#### 2.5 氯酚初始浓度对蜜环菌漆酶降解氯酚的影响

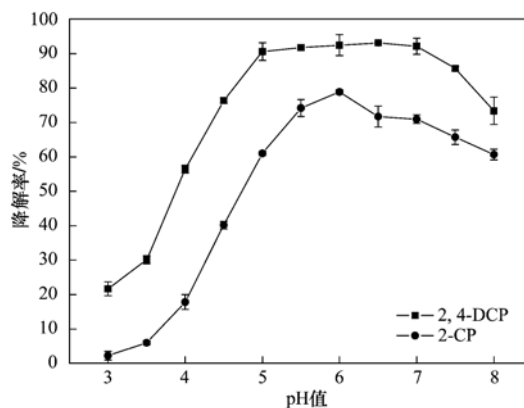


图5 pH 值对氯酚降解的影响

Fig. 5 Effects of pH on the degradation of chlorophenols

从图6中可以看出,随氯酚初始浓度增加,2,4-DCP和2-CP的降解率都在增加,2,4-DCP和2-CP分别在75 mg·L<sup>-1</sup>和100 mg·L<sup>-1</sup>降解率达到最高分别为91.4%和68.8%。但是氯酚初始浓度继续增大降解率反而降低可能是由于过量增加底物浓度,造成大量降解中间产物和终产物的形成抑制酶反应或是高浓度的氯酚对蜜环菌漆酶有所毒害导致酶失活引起催化降解的能力下降。

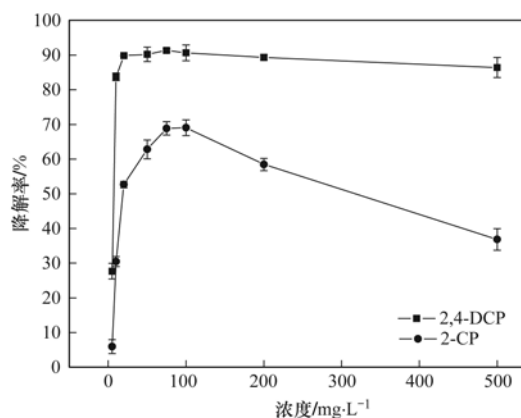


图6 氯酚初始浓度对降解的影响

Fig. 6 Effect of initial substrate concentrations on the degradation of chlorophenols

#### 2.6 酶量对蜜环菌漆酶降解氯酚的影响

由图7看出,随着酶量的增加,降解率亦逐渐增加,2,4-DCP和2-CP在酶量为0.1 U·mL<sup>-1</sup>时后增加缓慢。原因是酶的用量决定催化反应的速度,用量增加能与底物结合的活性中心也增多,当酶饱和以后反应速度就不会随酶量增加而加快。

#### 2.7 最优反应条件下蜜环菌漆酶催化氯酚的降解效果

由图8可以看出,2,4-DCP在温度为40℃,浓度为75 mg·L<sup>-1</sup>,酶活为0.1 U·mL<sup>-1</sup>,pH值为6.5的

条件下作用 12 h,降解率高达为 97%. 2-CP 在温度为 50℃,浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>,酶量为 0.1 U·mL<sup>-1</sup>,

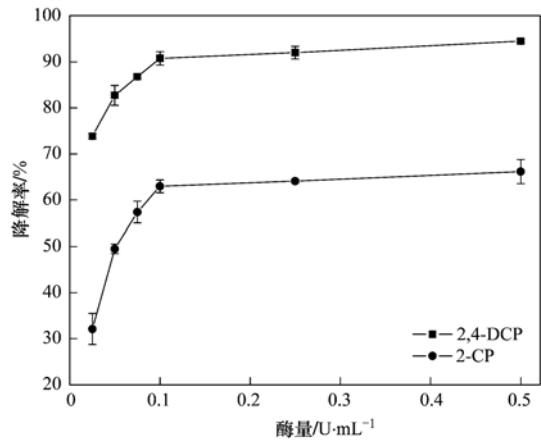


图 7 酶量对氯酚降解的影响

Fig. 7 Effects of enzyme dosage on the degradation of chlorophenols

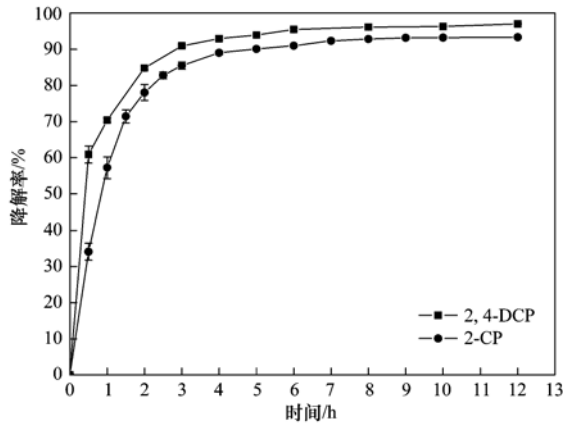


图 8 最优反应条件下蜜环菌漆酶催化氯酚降解效果

Fig. 8 Degradation of chlorophenols by laccase of *Amillariella mellea* under optimal reaction conditions

表 1 不同底物质量浓度下蜜环菌漆酶对 2,4-DCP 和 2-CP 降解的动力学方程

Table 1 Kinetic equations of 2,4-DCP and 2-CP degradation by laccase of *Amillariella mellea* at different substrate concentrations

| 类型      | 底物质量浓度 $c$<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 动力学方程                             | 生物降解常数                |                     | 决定系数 $R^2$ |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|------------|
|         |                                   |                                   | $k_1/\text{min}^{-1}$ | $k_2/\text{h}^{-1}$ |            |
| 2,4-二氯酚 | 50                                | $\ln c = -0.005\,93t + 3.927\,7$  | 0.06                  | 0.355\,7            | 0.964\,167 |
|         | 75                                | $\ln c = -0.006\,83t + 4.338\,79$ | 0.07                  | 0.409\,8            | 0.994\,847 |
|         | 100                               | $\ln c = -0.006\,34t + 4.558\,81$ | 0.06                  | 0.380\,4            | 0.872\,151 |
|         | 200                               | $\ln c = -0.009\,41t + 5.318\,81$ | 0.09                  | 0.564\,6            | 0.963\,676 |
| 2-氯酚    | 50                                | $\ln c = -0.003\,11t + 3.937\,4$  | 0.03                  | 0.186\,8            | 0.978\,853 |
|         | 75                                | $\ln c = -0.003\,32t + 4.357\,38$ | 0.03                  | 0.199\,2            | 0.989\,766 |
|         | 100                               | $\ln c = -0.003\,19t + 4.647\,84$ | 0.03                  | 0.191\,4            | 0.988\,036 |
|         | 200                               | $\ln c = -0.003\,28t + 5.351\,03$ | 0.03                  | 0.196\,8            | 0.986\,407 |

3 结论

(1)实验表明蜜环菌粗漆酶液对 2,4-DCP 有很好的降解效果,在温度为 40℃,染料浓度为 75 mg·L<sup>-1</sup>,酶量为 0.1 U·mL<sup>-1</sup>,pH 值为 6.5 的条件下

pH 值为 6 的条件下作用 9 h,降解率高达 93%.

2.8 最优反应条件下蜜环菌漆酶催化氯酚的动力学分析

选用优化反应体系 2,4-DCP 和 2-CP 浓度分别选 50、75、100、200 mg·L<sup>-1</sup> 的 4 个浓度梯度作用 30 min,将吸光度值换算为底物残留质量浓度并做出底物降解进程曲线(如图 9).

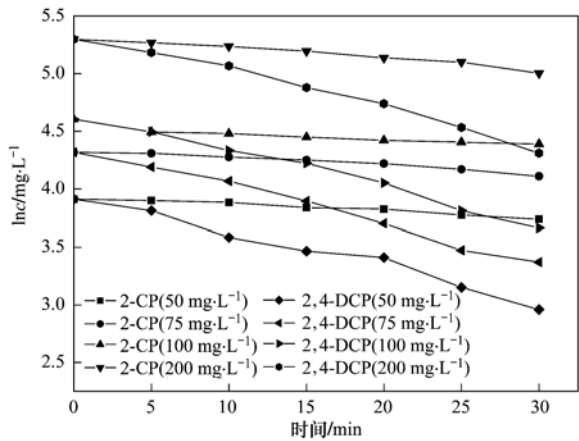


图 9 不同底物质量浓度下漆酶与 2,4-DCP 和 2-CP 反应的进程曲线

Fig. 9 Time courses of 2,4-DCP and 2-CP degradation by laccase of *Amillariella mellea* at different substrate concentrations

假设粗酶液对 2,4-DCP 和 2-CP 的降解遵循一级反应动力学,即:

$$\ln c = -kt + b$$

式中, $k$  为 2,4-DCP 和 2-CP 降解速率的动力学常数, $c$  为 2,4-DCP 和 2-CP 的浓度, $t$  为对 2,4-DCP 和 2-CP 的降解时间, $b$  为常数,根据图 9 结果可得动力学方程.

作用 12 h, 2,4-DCP 在降解率能达 97% 以上.

(2)实验表明蜜环菌粗漆酶液对 2-CP 有较好的降解效果,在温度为 50℃,染料浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>,酶量为 0.1 U·mL<sup>-1</sup>,pH 值为 6 的条件下 9 h 后,2-CP 的降解率能达 93% 以上.

(3)蜜环菌漆酶粗酶液对 2,4-DCP 和 2-CP 的降解反应都符合一级动力学特征,但在不同的底物浓度下,具有不同的方程参数值.

#### 参考文献:

- [1] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 248-299.
- [2] 曹世晖. 氯酚类有机物在超声波/零价铁体系中降解特性的研究[J]. 化学工业与工程技术, 2009, **30**(5): 5-8.
- [3] 岳钦艳, 杨晶, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对水中酚类化合物的吸附特性[J]. 环境科学, 2008, **29**(10): 2862-2867.
- [4] 艾智慧, 姜军清, 杨鹏, 等. 水溶液中 4-氯酚的微波辅助光化学降解[J]. 环境科学, 2004, **25**(4): 100-104.
- [5] 薛军, 胡俊, 王建龙.  $\gamma$  辐照降解水溶液中氯酚的研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1919-1923.
- [6] Baldrian P. Fungal laccases-occurrence and properties [J]. FEMS Microbiology Reviews, 2006, **30**(2): 215-242.
- [7] 周晓云. 酶学原理与酶工程[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005. 86-87.
- [8] 陈辉, 张剑波, 刘小鹏, 等. 漆酶催化降解氯酚类有机污染物[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2005, **41**(4): 605-611.
- [9] 季万镇, 谢星鹏, 马明玉, 等. 白腐菌 *Trametes hirsuta* 产漆酶用于含氯酚类废水的研究[J]. 造纸科学与技术, 2011, **30**(1): 75-79.
- [10] Qiu L F, Huang Z X. The treatment of chlorophenols with laccase immobilized on sol-gel-derived silica[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2010, **26**(5): 775-781.
- [11] Bhattacharya S S, Karmakar S, Banerjee R. Optimization of laccase mediated biodegradation of 2, 4-dichlorophenol using genetic algorithm[J]. Water Research, 2009, **43**(14): 3503-3510.
- [12] 肖亚中, 王军, 王怡平, 等. 蜜环菌胞外漆酶的合成、纯化及性质研究[J]. 生物工程学报, 2002, **18**(4): 457-462.
- [13] Coll P M, Fernández-Abalos J M, Villanueva J R, *et al.* Purification and characterization of a phenoloxidase (laccase) from the lignin-degrading basidiomycete PM1 (CECT 2971)[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, **59**(8): 2607-2613.
- [14] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [15] 刘巧, 赵建, 李雪芝, 等. 云芝漆酶粗酶液降解 2-氯苯酚的研究[J]. 中国造纸学报, 2004, **19**(1): 172-176.
- [16] Aktas N, Tanyolaç A. Reaction conditions for laccase catalyzed polymerization of catechol[J]. Bioresource Technology, 2003, **87**(3): 209-214.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                              |                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China .....                                  | WU Qi-xin, HAN Gui-lin (2145)                                        |
| Characterization and Reconstruction of Aerosol Light Scattering Coefficient at Chengdu During Biomass Burning and Dust Storm Period in Spring .....                          | YUE Jian-hua, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2151)             |
| Aerosol Optical Thickness of the Atmospheric Aerosol over Taihu Lake and Its Features; Results of In-site Measurements .....                                                 | RAO Jia-wang, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao, <i>et al.</i> (2158)       |
| Seasonal Variations in the Vertical Distribution of Aerosols During Dry Haze Periods in Regions Around Shanghai .....                                                        | XU Ting-ting, QING Yan, GENG Fu-hai, <i>et al.</i> (2165)            |
| Size Distributions and Diurnal Variations in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter in Urban and Suburban Nanjing, China .....                     | ZHANG Hong-liang, FAN Shu-xian, GU Kai-hua, <i>et al.</i> (2172)     |
| Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao .....                                                                            | LIU Zhen, QI Jian-hua, WANG Lin, <i>et al.</i> (2180)                |
| Pollution Characteristics of Microbial Aerosols Generated from a Municipal Sewage Treatment Plant .....                                                                      | QIU Xiong-hui, LI Yan-peng, NIU Tie-jun, <i>et al.</i> (2191)        |
| Estimation of the Effect Derived from Wind Erosion of Soil and Dust Emission in Tianjin Suburbs on the Central District Based on WEPS Model .....                            | CHEN Li, HAN Ting-ting, LI Tao, <i>et al.</i> (2197)                 |
| Variation of Nutrient Concentrations at the Inshore Coastal Area of Northern Jiangsu Province and the Occurrence of Green Tide Caused by <i>Enteromorpha prolifera</i> ..... | GAO Song, SHI Xiao-yong, WANG Ting (2204)                            |
| Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters During the Last 10 Years .....                                                                              | LI Xue-ding (2210)                                                   |
| Review on HSPF Model for Simulation of Hydrology and Water Quality Processes .....                                                                                           | LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Yan (2217)                               |
| Parameter Uncertainty Analysis for Urban Rainfall Runoff Modelling .....                                                                                                     | HUANG Jin-liang, LIN Jie, DU Peng-fei (2224)                         |
| Estimation of DOC Concentrations Using CDOM Absorption Coefficients; A Case Study in Taihu Lake .....                                                                        | JIANG Guang-jia, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao (2235)                   |
| Weight Parameters of Water Quality Impact and Risk Grade Determination of Water Environmental Sensitive Spots in Jianshan .....                                              | XIE Rong-rong, PANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2244)           |
| Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality in Different Seasons of Panxi River in Chongqing .....                                                                     | ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (2251)     |
| Responses of Wetland Water Quality to Influence the Strengthness of Urbanization in Nanjing, China .....                                                                     | HAO Jing-feng, LIU Hong-yu, HU He-bing, <i>et al.</i> (2259)         |
| Studies on Relationship of Phytoplankton and Water Environmental Factors in Shahu Lake .....                                                                                 | QIU Xiao-cong, ZHAO Hong-xue, SUN Xiao-xue (2265)                    |
| Influence on the Spatial Distribution of Fish in Taizi River Basin by Environmental Factors at Multiple Scales .....                                                         | DING Sen, ZHANG Yuan, QU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2272)             |
| Comparison and Application of Biological Indices of Macroinvertebrates in River Health Assessment .....                                                                      | GENG Shi-wei, QU Xiao-dong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2281)         |
| Spatial and Temporal Distribution of Total Mercury (T-Hg) in Different Water Bodies of Nam Co, Tibetan Plateau .....                                                         | WANG Kang, KANG Shi-chang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (2288)        |
| Temporal and Spatial Variations of Major Ions in Nam Co Lake Water, Tibetan Plateau .....                                                                                    | GUO Jun-ming, KANG Shi-chang, ZHANG Qiang-gong, <i>et al.</i> (2295) |
| Eutrophication Control in Local Area by Physic-ecological Engineering .....                                                                                                  | LI Qiu-hua, XIA Pin-hua, WU Hong, <i>et al.</i> (2303)               |
| Nitrogenous Fluxes and Its Self-Purification Capacity in Lake Taihu .....                                                                                                    | CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2309)      |
| Response of Phosphorus Components in Sediments from Eutrophic Lake to External Sulfate .....                                                                                 | YUAN Tan, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, <i>et al.</i> (2315)             |
| Spatial Distribution Character of Phosphorus Fractions in Surface Sediment from Chaohu Lake .....                                                                            | WEN Sheng-fang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong (2322)                     |
| Long-range Transport Potential of Typical Organic Pollutants in Nanjing .....                                                                                                | FANG Li-jiang, WU You-fang, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (2330)    |
| Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants .....                                  | LIN Tian, FANG Yin, CHEN Ying-jun, <i>et al.</i> (2335)              |
| Contamination Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water from Jialing River in Chongqing .....                                              | CAI Wen-liang, LUO Gu-yuan, XU Xiao-yi, <i>et al.</i> (2341)         |
| Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area .....                                      | WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, MIAO Yi, <i>et al.</i> (2347)          |
| Assessment Model for Heavy Metal Pollution in Sediment Based on Trapezoidal Fuzzy Numbers and Case Study .....                                                               | LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (2352)         |
| Impact of Coastal Exploitation on the Heavy Metal Contents in the Sediment of Bohai Bay .....                                                                                | QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (2359)       |
| Spatial Distribution and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Intertidal Surface Sediments of Eastern Chongming .....                                             | LI Ya-juan, YANG Shi-lun, HOU Li-jun, <i>et al.</i> (2368)           |
| Speciation and Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Baiyangdian Lake .....                                                                                  | LI Bi-cai, HE Lian-sheng, YANG Min, <i>et al.</i> (2376)             |
| AVS Concentrations in Xinan Creek and the Influencing Factors .....                                                                                                          | LIU Xiao-bing, WEN Yan-mao, LI Feng, <i>et al.</i> (2384)            |
| Mechanism of $\text{NH}_4^+$ -N Removal in Drinking Water Biofilter .....                                                                                                    | LIU Bing, FAN Hui, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (2394)                |
| Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane .....                                                                        | ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, <i>et al.</i> (2403)         |
| Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation .....                                                                                            | DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, <i>et al.</i> (2410)            |
| Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration .....                                                                  | BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti (2419)                           |
| Electricity Generation Performance of Two-Chamber Microbial Full Cell in the Treatment of Simulated Wastewater .....                                                         | ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, <i>et al.</i> (2427)    |
| Preparation and Characterization of Zn/Cr-LDHs and Their Removal Performances of Reactive Brilliant Orange X-GN .....                                                        | WANG Xiao-rong, WU Ping-xiao (2432)                                  |
| Transport Processes of Low-level Radioactive Liquid Effluent of Nuclear Power Station in Closed Water Body .....                                                             | WU Guo-zheng, XU Zong-xue (2438)                                     |
| Analysis of Carbon Balance and Study on Mechanism in Anoxic-Oxic-Settling-Anaerobic Sludge Reduction Process .....                                                           | ZHAI Xiao-min, GAO Xu, ZHANG Man-man, <i>et al.</i> (2444)           |
| Effect of Mixed Carbon Sources in the Granulation Process of EBPR System .....                                                                                               | JIANG Tao, SUN Pei-de, XU Shao-juan (2451)                           |
| Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by <i>Paracoccus versutus</i> Strain GW1 .....                                                                         | LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (2458)              |
| Isolation of a High Hydrogen-producing Mutant TB34 Generated by Transposon Insertion and Analysis of Hydrogen Production .....                                               | LIU Hong-yan, WANG Guang-ce, SHI Liu-yang, <i>et al.</i> (2464)      |
| Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from <i>Amillariella mellea</i> .....                                                                  | QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, <i>et al.</i> (2470)             |
| Characterization of $\text{CH}_4$ , $\text{N}_2\text{O}$ Emission and Selection of Rice Cultivars in Double Cropping Rice Fields .....                                       | FU Zhi-qiang, ZHU Hua-wu, CHEN Can, <i>et al.</i> (2475)             |
| Short-term Effects of Exogenous Nitrogen on $\text{CH}_4$ and $\text{N}_2\text{O}$ Effluxes from <i>Cyperus malaccensis</i> Marsh in the Min River Estuary .....             | MOU Xiao-jie, LIU Xing-tu, TONG Chuan, <i>et al.</i> (2482)          |
| Temporal-spatial Variations of Total Nitrogen in the Degraded Grassland of Three-River Headwaters Region in Qinghai Province .....                                           | PENG Jing-tao, LI Guo-sheng, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2490)          |
| Temporal Variations of Clay Content in Eroded Sediment Under Different Rainfall Condition .....                                                                              | WU Feng-zhi, SHI Zhi-hua, FANG Nu-fang, <i>et al.</i> (2497)         |
| Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils .....                                                            | WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (2503)             |
| <i>In-situ</i> Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures; A Field Trial .....                                                | PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2510)            |
| Characterization Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Uptake by Roots of Different Crops .....                                                                      | LIANG Xiao, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang (2516)                       |
| Characteristics and Mechanism of Sodium Removal by the Synergistic Action of Flue Gas and Waste Solid .....                                                                  | YI Yuan-rong, HAN Min-fang (2522)                                    |
| Decomposition Model of Energy-Related Carbon Emissions in Tertiary Industry for China .....                                                                                  | LU Yuan-qing, SHI Jun (2528)                                         |

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年7月15日 33卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 7 Jul. 15, 2012

|         |                                                                                                                                                                     |                  |    |                                                                                                                                                                                                                         |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 主 管     | 中国科学院                                                                                                                                                               | Superintended    | by | Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                                                                             |
| 主 办     | 中国科学院生态环境研究中心                                                                                                                                                       | Sponsored        | by | Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                             |
| 协 办     | (以参加先后为序)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>School of Environment, Tsinghua University                                                                                                          |
| 主 编     | 欧阳自远                                                                                                                                                                | Editor-in -Chief |    | OUYANG Zi-yuan                                                                                                                                                                                                          |
| 编 辑     | 《环境科学》编辑委员会<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                             | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>Beijing 100717, China                                                                                                                                            |
| 印 刷 装 订 | 北京北林印刷厂                                                                                                                                                             | Printed          | by | Beijing Bei Lin Printing House                                                                                                                                                                                          |
| 发 行     | 科 学 出 版 社<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                                                               |
| 订 购 处   | 全国各地邮电局                                                                                                                                                             | Domestic         |    | All Local Post Offices in China                                                                                                                                                                                         |
| 国外总发行   | 中国国际图书贸易总公司<br>(北京399信箱)                                                                                                                                            | Foreign          |    | China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China                                                                                                                      |

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人