

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第4期

Vol.34 No.4

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究	苗红妍, 温天雪, 王丽, 李杏茹, 王跃思 (1225)
鼎湖山 PM ₁₀ 中水溶性离子浓度特征分析	赵亚南, 王跃思, 温天雪, 刘全 (1232)
北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征	黄怡民, 刘子锐, 陈宏, 王跃思 (1236)
深圳市 PM ₁₀ 化学组成与时空分布特征	云慧, 何凌燕, 黄晓峰, 兰紫娟, 李响, 曾立武 (1245)
福州城市及郊区冬、夏两季大气中多环芳烃特征研究	易志刚, 黄幸然, 毕峻奇, 郭萍萍, 郑丽丽 (1252)
河西走廊及兰州地区典型有机氯农药的大气残留及时空分布特征	丁中原, 毛潇萱, 马子龙, 田慧, 郭强, 黄韬, 高宏, 李军, 张干 (1258)
淄博市大气污染特征模型模拟及环境容量估算	薛文博, 王金南, 杨金田, 雷宇, 燕丽, 贺晋瑜, 韩宝平 (1264)
香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析	黄文敏, 朱孔贤, 赵玮, 余博识, 袁希功, 冯瑞杰, 毕永红, 胡征宇 (1270)
变异系数法评价人类活动对地下水环境的影响	赵微, 林健, 王树芳, 刘记来, 陈忠荣, 寇文杰 (1277)
基于 ArcSWAT 模型的长乐江流域非点源氮素污染源识别和分析	邓欧平, 孙嗣咏, 吕军 (1284)
西安周边河流溶解无机碳浓度及同位素组成初探	郭威, 李祥忠, 刘卫国 (1291)
滇池流域宝象河暴雨径流初始冲刷效应	郭怀成, 向男, 周丰, 王永华, 李发荣, 朱翔, 毛国柱, 于书霞, 李娜, 盛虎, 杨永辉, 何成杰, 王翠榆 (1298)
三峡库区沉积物秋冬初的磷释放通量估算	牛凤霞, 肖尚斌, 王雨春, 刘德富, 黎国育, 王亮, 纪道斌, 杨正健 (1308)
海南东部河流、河口及近岸水域颗粒态重金属的分布及污染状况	辛成林, 任景玲, 张桂玲, 郭亚平, 张国玲, 刘素美 (1315)
黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征	吴斌, 宋金明, 李学刚 (1324)
扎龙湿地沉积物重金属空间分布特征及其潜在生态风险评价	叶花香, 臧淑英, 张丽娟, 张玉红 (1333)
上海市典型疏浚泥重金属生态风险评价	唐庆丽, 程金平, 高昊旻, 姚磊, 蒋真毅, 吴旻, 谢翠松, 梁海, 王鹤, 皮帅帅, 余朝毅 (1340)
我国沿海地区城镇污水处理厂污泥重金属污染状况及其处置分析	张灿, 陈虹, 余忆玄, 王立军, 韩建波, 陶平 (1345)
江苏某地长江、太湖水源水及出厂水中有机物雌激素活性的比较	金涛, 吕学敏, 曾一凡, 张冰冰, 马鲲鹏, 姜朴, 唐非 (1351)
北京市污水处理厂中邻苯二甲酸酯污染水平及其归趋	周益奇, 刘云霞 (1357)
降解 DMF 引起污泥毒性及其毒性空间分布特性研究	胡园园, 杨娜, 丁毅, 徐文璐, 陈秀荣, 艾奇峰, 陈善佳, 王利鹏, 黄华 (1363)
渤海湾有机锡污染对野生脉红螺的生态风险	安立会, 张燕强, 宋双双, 刘玥, 高俊敏, 陈浩, 赵兴茹, 雷坤, 郑丙辉 (1369)
巨牡蛎 (<i>Crassostrea</i> sp.) 对燃煤电厂脱硫海水中汞的生物累积	刘锡尧, 袁东星, 陈耀瑾 (1374)
咪唑盐离子液体对蚯蚓急性毒性及体重影响研究	黄若男, 范军杰, 涂宏志, 谭凌燕, 刘惠君, 徐冬梅 (1380)
铝盐混凝除砷影响因素及机制研究	陈桂霞, 胡承志, 朱灵峰, 童华卿 (1386)
混凝和活性炭吸附去除微污染源水中 DON 的研究	刘冰, 余国忠, 古励, 赵承美, 李清飞, 翟慧敏 (1392)
活性炭催化臭氧氧化扑热息痛的机制研究	王佳裕, 戴启洲, 鱼杰, 颜亦舟, 陈建孟 (1402)
氯酚溶液的 γ 辐照还原降解研究	彭云霞, 何仕均, 龚文琪, 王建龙 (1411)
C/N 比对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响分析	袁怡, 黄勇, 邓慧萍, 盛学敏, 潘杨, 李祥 (1416)
以甲醇为碳源生物反硝化过程释放一氧化二氮的试验研究	翟晓峰, 蒋成爱, 吴光学, 曾运涛 (1421)
固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选	李斌, 郝瑞霞 (1428)
基于能源回收的城市污水厌氧氨氧化生物脱氮新工艺	卢健聪, 高大文, 孙学影 (1435)
多模式厌氧/缺氧/好氧污水处理工艺的稳态与动态模拟	周振, 吴志超, 王志伟, 杜兴治, 蒋玲燕, 邢灿 (1442)
高氨氮废水与城市生活污水短程硝化系统菌群比较	赵志瑞, 马斌, 张树军, 李滨, 白志辉, 王晓辉, 庄国强, 张洪助 (1448)
活性污泥絮体的分形结构分析	阮晓东, 刘俊新 (1457)
负荷交替法快速培养好氧硝化颗粒污泥的研究	沈娜, 杨昌柱, 濮文虹, 罗应东 (1464)
预加不同比例不同粒径好氧颗粒对 SBR 中好氧颗粒污泥形成的影响	熊光城, 濮文虹, 杨昌柱 (1472)
同时回收氮磷提高碱性发酵污泥脱水性能的机制研究	张超, 陈银广, 顾国维 (1479)
利用流式细胞仪分选技术研究湖泊真核超微藻的遗传多样性	谢薇薇, 龚伊, 王张伟, 孔繁翔, 史小丽 (1485)
阿魏酸和香豆素对铜绿微囊藻的化感作用	郭亚丽, 傅海燕, 黄国和, 高攀峰, 柴天, 严滨, 廖欢 (1492)
象山港国华电厂强增温海域浮游动物群落结构和多样性的时空特征	朱艺峰, 黄简易, 林霞, 杨莹, 邢超, 严小军 (1498)
环氧树脂降解嗜盐菌的筛选及其处理高盐环氧树脂废水的特性研究	王进, 徐真, 彭书传, 夏明山, 岳正波, 陈天虎 (1510)
铜绿假单胞菌胞内酶粗提液对十溴联苯醚的降解	史广宇, 尹华, 叶锦韶, 彭辉, 张娜, 何宝燕 (1517)
酵母提取物对葡萄糖发酵生产生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 的影响	黄翔峰, 王凯, 黎明霞, 王彩林, 陆丽君, 刘佳 (1524)
玉米秸秆厌氧降解复合菌系的微生物群落结构	乔江涛, 郭荣波, 袁宪正, 师晓爽, 许晓晖, 范晓蕾, 邱艳玲 (1531)
红霉素对产甲烷菌的抑制及其驯化	刘子旭, 孙力平, 李玉友, 邱春生 (1540)
4 种 NAPLs 污染物在二维砂箱中的指进锋面形态特征研究	杨宾, 李慧颖, 伍斌, 杜晓明, 李发生 (1545)
污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源	姚林林, 张彩香, 李佳乐, 廖小平, 王焰新 (1553)
呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价	郭伟, 孙文惠, 赵仁鑫, 赵文静, 付瑞英, 张君 (1561)
水稻光合同化碳在土壤不同粒径、密度分组中的分配特征	李苗苗, 聂三安, 陈晓娟, 罗璐, 朱捍华, 石辉, 葛体达, 童成立, 吴金水 (1568)
亚热带不同稻田土壤微生物量碳的剖面分布特征	盛浩, 周萍, 袁红, 廖超林, 黄运湘, 周清, 张杨珠 (1576)
施用堆腐有机肥对水稻土中六氯苯脱氯降解影响	刘翠英, 蒋新 (1583)
螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染壤土的淋洗修复	刘霞, 王建涛, 张萌, 王力, 杨亚提 (1590)
不同温度下烧制的秸秆炭对可变电荷土壤吸附 Pb(II) 的影响	蒋田雨, 姜军, 徐仁扣, 周立祥, 王世梅 (1598)
绿色木霉改性玉米秸秆溢油吸附剂的制备及其性能研究	蓝丹琳, 彭丹, 郭楚玲, 朱超飞, 薛秀玲, 党志 (1605)
改性与成型层状氢氧化镁铝对不同水体中 PO ₄ ³⁻ 的脱除性能	邢坤, 王海增 (1611)
羧基化碳纳米管载铂催化剂对微生物燃料电池阴极氧还原性能的影响	涂丽杏, 朱能武, 吴平霄, 李平, 吴锦华 (1617)
新型生物质活性炭烟气脱硫研究	刘洁岭, 汤争光, 陈杰, 蒋文举, 江霞 (1623)
城市工业行业能源消费强度等级划分方法及应用	毛建素, 马兰 (1628)
厦门城市化进程中的居民食物碳消费及其环境负荷	闫祯, 崔胜辉, 李桂林, 任引, 徐礼来 (1636)
《环境科学》征订启事 (1283) 《环境科学》征稿简则 (1332) 信息 (1350, 1509, 1582, 1644) 专辑征稿通知 (1523)	

铜绿假单胞菌胞内酶粗提液对十溴联苯醚的降解

史广宇¹, 尹华^{2,3*}, 叶锦韶⁴, 彭辉⁴, 张娜⁴, 何宝燕⁴

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 3. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006; 4. 暨南大学环境工程系, 广州 510632)

摘要: 探讨了铜绿假单胞菌粗酶液对十溴联苯醚(BDE-209)的降解特性, 结果表明, 该菌株胞内酶在12 h内对1 mg·L⁻¹的BDE-209降解率达到了69.22%, 温度、pH值、酶蛋白浓度及底物BDE-209浓度均会影响胞内酶粗提液对BDE-209的降解效率. 当BDE-209浓度为1 mg·L⁻¹时, BDE-209适宜的酶促降解条件为: 温度30℃, 反应pH值7.5, 且降解率随着酶浓度的增加而增大. 胞内酶对BDE-209的降解过程符合一级动力学反应模型, 底物浓度为1 mg·L⁻¹时降解速率最快, 半衰期为6.9 h. 胞内酶降解BDE-209符合高浓度底物抑制的酶促反应类型, 其基本降解动力学参数为 $r_{\max} = 0.133 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, $K_m = 0.642 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_i = 1.558 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词: 铜绿假单胞菌; 胞内酶; 十溴联苯醚; 酶降解; 动力学

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)04-1517-07

Biodegradation of Decabromodiphenyl Ether by Intracellular Enzyme Obtained from *Pseudomonas aeruginosa*

SHI Guang-yu¹, YIN Hua^{2,3}, YE Jin-shao⁴, PENG Hui⁴, ZHANG Na⁴, HE Bao-yan⁴

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China; 4. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The degradation characteristics of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by crude enzyme from *Pseudomonas aeruginosa* were investigated. The results revealed that the degradation efficiency of the intracellular enzyme excreted from this bacterial strain reached 69.22% after incubation with 1 mg·L⁻¹ BDE-209 for 12 h. Temperature, pH, enzyme concentration and BDE-209 concentration all influenced the ability of crude enzyme to degrade BDE-209. When the BDE-209 concentration was 1 mg·L⁻¹, the optimal condition for enzymatic degradation was temperature 30℃ and pH 7.5, and the degradation rate increased with increasing enzyme concentration. The degradation process of BDE-209 by intracellular enzyme of the strain conformed to the first-order kinetic model. The highest reaction rate was achieved when the initial concentration of BDE-209 was 1 mg·L⁻¹ and the half-life of this substrate was 6.9 h. In addition, the biodegradation of BDE-209 can be well described by enzymatic reaction of high concentration substrate inhibition, with a maximum substrate utilization rate of 0.133 mg·(L·h)⁻¹, a Michaelis-Menten constant of 0.642 mg·L⁻¹, and an inhibitory constant of 1.558 mg·L⁻¹, respectively.

Key words: *Pseudomonas aeruginosa*; intracellular enzyme; decabromodiphenyl ether (BDE-209); enzymatic degradation; kinetics

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)由于其优异的阻燃性能,被广泛地以物理结合的方式添加于纺织、电子、家具等工业产品中^[1,2]. 由于缺乏化学键的束缚作用,产品中的PBDEs很容易进入环境,并随着大气、水体的迁移而造成广泛的污染^[3],目前PBDEs已在空气^[4]、沉积物^[5]、土壤^[6]、野生动物^[7]以及人体中^[8]被普遍检出. 因此,修复被PBDEs污染的环境介质已成为环境工作者关注的热点问题.

目前有关PBDEs降解的主要方法有光降解^[9]、高压热处理^[10]、铁粉还原^[11]、微生物降解等^[12,13]. 其中微生物降解在PBDEs等毒害性有机物污染环境修复中一直扮演着重要的角色,是该类污染环境

的一个重要修复手段. 对于溴含量最高的十溴联苯醚(BDE-209)来说,其微生物降解主要分为厌氧生物还原^[14]和好氧生物降解^[15]. Gerecke等^[16]研究了厌氧条件下微生物处理BDE-209的效果,结果表明,238 d后,BDE-209的去除率为50%. 王芳芳等^[17]采用好氧菌株苏云金芽孢杆菌降解BDE-209,3 d后的降解率达到51.18%. 但是,由于BDE-209具有高毒性与良好的稳定性^[18],已选育的降解菌对

收稿日期: 2012-07-29; 修订日期: 2012-09-10

基金项目: 国家自然科学基金委-广东省联合基金重点项目(U0933002); 国家自然科学基金项目(50978122); 广州市科技计划项目(2011J4300075)

作者简介: 史广宇(1985~),男,博士研究生,主要研究方向为环境污染生物修复, E-mail: shigyllove@126.com

* 通讯联系人, E-mail: thyin@jnu.edu.cn

BDE-209 的降解效果仍有待提高. 微生物降解有机污染物的实质是其分泌的降解酶对污染物的催化作用^[19,20]. 由于降解酶没有活性菌体降解有机物时的跨膜运输过程, 所以离体情况下的酶促反应具有速率快、反应时间短等优点, 因此研究微生物降解酶对 BDE-209 的降解性能对于探明该微生物的降解特性具有重要意义.

本研究选取 1 株课题组前期工作中分离得到的 BDE-209 好氧降解菌——铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 为实验菌株, 对其胞内胞外酶进行提取, 分析了不同因素对 BDE-209 降解效果的影响, 并探讨了酶降解的动力学过程, 以期为好氧微生物修复 BDE-209 污染提供一定的理论依据及实验基础.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

1.1.1 实验试剂

BDE-209 (纯度 98%)、HPLC 级正己烷、甲苯购于 Sigma Aldrich 公司; BDE-209 储备液: 用色谱纯甲苯溶解 BDE-209, 配制成 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液, 4°C 保存待用. 无水 Na_2SO_4 、 CH_2Cl_2 、葡萄糖、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 等购自广州化学试剂厂, 均为 AR 级.

1.1.2 菌株与培养基

营养培养基: 葡萄糖 5 g, 蛋白胨 2 g, 酵母粉 1 g, 蒸馏水 $1\,000\text{ mL}$, pH 值为 7.4~7.6.

铜绿假单胞菌: 由本课题组从受电子垃圾污染严重的环境中筛选得到.

1.2 实验方法

1.2.1 粗酶液的制备及粗酶液中可溶性蛋白质含量的测定

接种 *P. aeruginosa* 到营养培养液中, 于 30°C 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡活化培养 24 h 后, $6\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 分别收集菌体与上清液. 其中上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜, 得细胞外粗酶液. 菌体则用 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 7.2 的磷酸缓冲液 (PBS) 洗涤 3 次后, 加入一定量的 PBS 重悬, 置于 0°C 的冰-水混合水浴中, 用 SCIENTZ-II D 型超声波细胞粉碎机 (450 W) 破碎处理 150 次, 每次 3 s, 间隔 3 s, 4°C 下 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取上清液, 得胞内粗酶液. 粗酶液中蛋白含量以牛血清蛋白作为标准蛋白采用 Bradford 法检测^[21].

1.2.2 BDE-209 浓度测定

采用超声波辅助萃取法对体系中的 BDE-209 进行提取. 具体步骤如下: 用 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节培养液 pH 为 2.0, 加入等体积的萃取剂 (二氯甲烷: 正己烷 = 1:1), 超声萃取 2 次, 移出有机相, 过无水硫酸钠脱水, 后经旋转蒸发器 40°C 蒸发至干. 再加入 10 mL HPLC 级正己烷, 置于漩涡振荡器上振荡 60 s, 将振荡后的溶液转至色谱进样瓶, 并采用 GC-MS (7890A-5975C, Agilent Technology) 检测 BDE-209 浓度. 色谱柱条件: DB-5MS 石英毛细管柱 ($15\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.1\text{ }\mu\text{m}$), 载气为氦气. 质谱条件为: 负化学电离源 (NCI), 离子源温度 150°C , 反应气为甲烷. 仪器采用选择离子模式, 通过外标法对 BDE-209 进行定量分析. 分析条件为: 进样口温度 280°C , 初始温度 110°C 保持 2 min, 以 $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 310°C , 保持 5 min.

1.2.3 菌体、胞内酶、胞外酶对 BDE-209 的降解

于 30°C 、pH 7.5 的 PBS 中, 加一定量的 BDE-209、*P. aeruginosa* 菌悬液或其粗酶液, 使降解体系最终体积为 20 mL 、BDE-209 浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (30 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 下置于恒温摇床中反应, 加入菌体的反应时间为 5 d, 加入粗酶液的反应时间为 12 h. 反应结束后分析 BDE-209 的残留量, 计算其降解率. 每一处理设 3 个平行, 重复 2 次.

1.2.4 胞内酶粗酶液降解 BDE-209 时活性的变化

在含 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BDE-209, pH 值为 7.5 的 PBS 降解体系中, 加入 2 mL 的 *P. aeruginosa* 胞内酶粗酶液, 使降解体系最终体积为 20 mL , 体系中酶蛋白含量约为 $100.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别于 0、1、2、4、8、12、24 h 取样分析, 计算胞内酶活性的变化. 酶活性 [$A/\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$] 计算公式如下:

$$A = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

式中, Δt 为相邻两次取样的时间差 (h), Δc 为相邻两段时间差所对应的 BDE-209 去除量的差值 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 每一处理设 3 个平行, 重复 2 次.

1.2.5 不同因素对 BDE-209 降解的影响

(1) 温度 在含 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BDE-209, pH 值为 7.5 的 PBS 降解体系中, 加入 2 mL 的 *P. aeruginosa* 胞内酶粗酶液, 使降解体系最终体积为 20 mL , 体系中酶蛋白含量约为 $100.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别在 20、25、30、35、40、45、 50°C 下反应 12 h.

(2) 初始 pH 值 在 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、9.0 的 BDE-209 初始浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PBS 降解体系中, 加入 2 mL 的

*P. aeruginosa*胞内酶粗酶液,使降解体系最终体积为 20 mL,体系中酶蛋白含量约为 100.0 mg·L⁻¹,于(30±1)℃下反应 12 h.

(3) 胞内酶浓度 向 pH 值 7.5 的 BDE-209 初始浓度为 1 mg·L⁻¹ 的 PBS 中加入一定量的 *P. aeruginosa*胞内酶粗酶液,使得各体系中的胞内酶蛋白含量分别为 8.2、16.3、32.6、65.5、97.9、130.6、163.2 mg·L⁻¹,在(30±1)℃下反应 12 h.

(4) BDE-209 初始浓度 在分别含有 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mg·L⁻¹ BDE-209, pH 值为 7.5 的 PBS 降解体系中,加入 2 mL 的 *P. aeruginosa*胞内酶粗酶液,使降解体系最终体积为 20 mL,体系中酶蛋白含量约为 100.0 mg·L⁻¹,于(30±1)℃下反应,分别于 1、2、4、8、12、24 h 取样分析.

以上实验均设空白对照,每一处理设 3 个平行,重复 2 次.

1.2.6 胞内酶对 BDE-209 的降解动力学分析

分别向含 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg·L⁻¹ BDE-209、pH 值为 7.5 的 PBS 降解体系中,加入 2 mL 的 *P. aeruginosa* 胞内酶粗酶液,使降解体系最终体积为 20 mL,体系中酶蛋白含量约为 100.0 mg·L⁻¹,于(30±1)℃下反应 12 h,测定 BDE-209 浓度对反应速率的影响. 将 BDE-209 初始浓度的倒数和反应速率倒数作图,求得 *P. aeruginosa* 胞内酶降解 BDE-209 的米氏常数 K_m 、最大反应速率及动力学方程.

2 结果与讨论

2.1 菌体、胞内酶、胞外酶对 BDE-209 的降解

350 mg·L⁻¹ (以干重计) 的 *P. aeruginosa* 菌体及从等量菌体提取出的胞内和胞外粗酶液对 BDE-209 的降解效果如表 1 所示. 与未添加菌体和粗酶液的空白对照相比,胞外酶对 BDE-209 的降解率较小. 菌体本身和胞内酶粗酶液都对 BDE-209 有较好的降解能力,相对而言,胞内酶粗酶液的效果更佳. 在菌体的生长过程中,胞外酶分泌较少,而胞内酶含量较大,在本实验条件下,胞内酶在 12 h 对 BDE-209 的降解率就达到 69.22%. 由此可见, *P. aeruginosa*对 BDE-209 的降解主要是依靠胞内酶完成的. 目前有关 PBDEs 酶促降解的研究主要集中在真菌类微生物分泌至胞外的活性酶对 PBDEs 的降解特性方面^[22,23],熊士昌等^[24]利用白腐菌分泌的胞外酶降解 BDE-209,降解率达到 54.14%. 但是对其它持久性有机污染物的降解,则以胞内酶的文

献报道居多. 廖敏等^[25]研究结果显示,生物降解拟除虫菊酯类农药起降解作用的是胞内酶. 另有报道显示在降解多环芳烃(PAHs)时,降解 PAHs 的活性酶分布在细胞内部^[26],这些均与本研究结果有相似之处.

表 1 *P. aeruginosa* 菌体、胞内酶、胞外酶对 BDE-209 的降解
Table 1 Degradation of BDE-209 by cells, extracellular and intracellular enzymes of *P. aeruginosa*

项目	含量(粗酶液中指蛋白含量) /mg·L ⁻¹	BDE-209 降解率 /%
菌体	350	57.26±3.45
胞内酶粗酶液	115.2±4.8	69.22±1.19
胞外酶粗酶液	8.1±0.9	6.43±0.47
CK	—	2.33±0.33

2.2 胞内酶降解 BDE-209 过程中酶活性的变化

从图 1 可知,胞内酶粗酶液在降解浓度为 1 mg·L⁻¹ 的 BDE-209 时,降解率随着时间的延长而增大,酶的活性则随着时间呈现先增大后减小的趋势. 反应初期,加入体系的 BDE-209 呈较大颗粒的漂浮物,与粗酶液的接触面积较小,导致酶对底物的利用较差,计算出的酶的活性也较低. 而经过一段时间的分配作用后 BDE-209 较为均匀地分散于胞内酶粗酶液中,大大增加了胞内酶与底物的接触面积,从而增强了酶对 BDE-209 的利用. 当降解时间为 2 h 时,酶的活性达到最高 0.094 mg·(L·h)⁻¹,之后胞内酶的活性随着时间的增长逐渐下降. 当反应时间从 12 h 增加到 24 h,胞内酶活性仅为 0.002 mg·(L·h)⁻¹. 这说明胞内酶降解 BDE-209 的有效反应时间为 12 h,与 *P. aeruginosa* 菌体降解 BDE-209 的 5 d 的有效反应时间相比有大幅度缩短,这一结果也体现了降解酶具有速率快、反应时间短的优点.

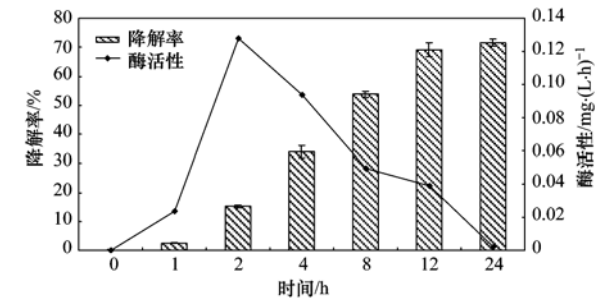


图 1 BDE-209 降解率及胞内酶活性的变化
Fig. 1 Variations of BDE-209 degradation rate and intracellular enzyme activity

2.3 温度、pH 值对胞内酶降解 BDE-209 的影响

酶促反应需要在一定的温度范围内进行. 由于绝大多数的酶是蛋白质,遇热容易变性,因此随着温

度的升高,酶蛋白热变性加快,造成活性酶的含量减少进而降低酶促反应速度.从图 2(a)可以看出,*P. aeruginosa*产生的粗酶液在 25~40℃ 范围内都能保持较好的降解能力,其中最适温度为 30℃.

从图 2(b)可知,pH 值在 6.5~8.0 范围内,*P. aeruginosa*胞内酶都有较好的降解性能,其中最

优的 pH 值为 7.5.过酸和过碱的条件都会对降解效果产生副作用.这主要是因为 pH 可以影响酶分子,特别是活性中心上必需基团的解离程度和催化基团中质子供体或质子受体所需的离子化状态,同时也可以影响底物和辅酶的解离程度,从而影响酶与底物的结合,最终影响酶对底物的利用^[24].

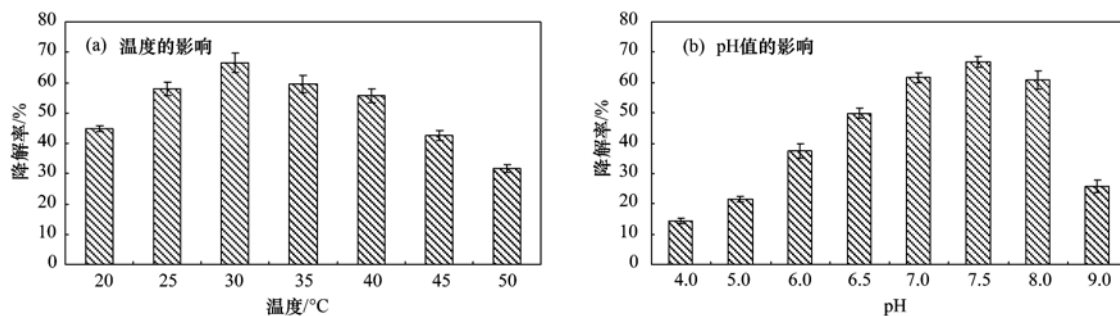


图 2 环境条件对 *P. aeruginosa* 胞内酶降解 BDE-209 的影响

Fig. 2 Effect of environmental factors on the degradation of BDE-209 by intracellular enzymes of *P. aeruginosa*

2.4 胞内酶浓度对 BDE-209 降解的影响

从图 3 中可知,随着 *P. aeruginosa* 胞内酶浓度的增大,降解效果增强,蛋白含量从 8.2 mg·L⁻¹ 增加到 163.2 mg·L⁻¹,BDE-209 降解率也从 15.48% 增加到 88.15%.但是,单位质量酶量对 BDE-209 的去除量的增长率随蛋白含量的增加而呈下降趋势,当胞内酶达到一定浓度(65.3 mg·L⁻¹)时,增长率的降低相对不明显.这是由于粗酶降解难溶于水的 BDE-209 时是通过先吸附再降解的方式完成的.酶浓度越高,单位蛋白量的酶与 BDE-209 接触几率相对越低,则单位蛋白量的酶对 BDE-209 的降解率越低.另外,胞内酶在降解 BDE-209 的过程中会不断地发生失活,投加量越高,单位时间失活的蛋白量也越大,高投加量的酶在与 BDE-209 接触前失活的量比低投加量的多.

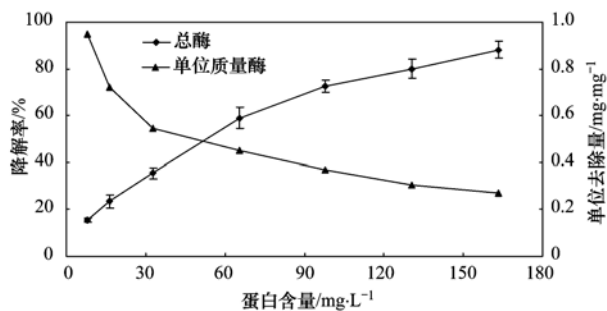


图 3 *P. aeruginosa* 胞内酶浓度对 BDE-209 降解的影响

Fig. 3 Effect of intracellular enzyme concentration of *P. aeruginosa* on the degradation of BDE-209

2.5 底物浓度对胞内酶降解 BDE-209 的影响

酶的浓度一定时,底物浓度对酶促降解 BDE-

209 的影响如图 4 所示.菌株的胞内酶粗酶液能够降解浓度为 0.5~5.0 mg·L⁻¹ 的 BDE-209,且降解率随着时间的延长而增大,当降解时间超过 12 h 后,胞内酶对 BDE-209 的降解率基本趋于稳定,不再随时间的延长而增大,该结果主要与两方面的原因有关:①降解酶的活性在 12 h 后有较大的降低,从而影响胞内酶对 BDE-209 的降解;② BDE-209 的不断降解使得底物浓度减小,从而导致酶促反应的速率逐渐降低.此外,当 BDE-209 浓度为 0.5~1.0 mg·L⁻¹ 时,降解率随底物浓度的增加而增大;当底物浓度继续增大时,降解率呈明显的下降趋势,这是由于高浓度的底物会对酶的活性起抑制作用,虽然这一作用不会使酶变性,但是能使酶活性中心的化学性质改变,引起酶活性的降低或丧失^[27],从而影响其对底物的降解作用.这一结果符合米氏方程的酶促反应动力学特点.

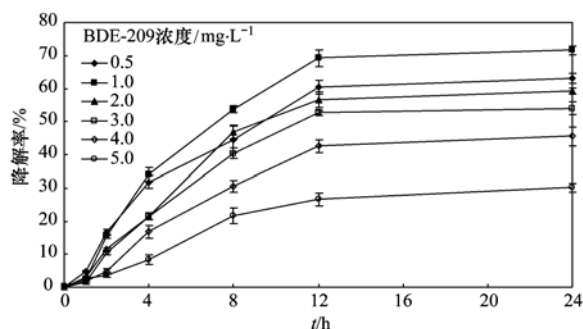


图 4 BDE-209 浓度对 *P. aeruginosa* 胞内酶降解 BDE-209 的影响

Fig. 4 Effect of BDE-209 concentration on the degradation of BDE-209 by intracellular enzymes of *P. aeruginosa*

2.6 胞内酶对 BDE-209 降解的动力学分析

排除 *P. aeruginosa* 胞内酶在 12 h 后由于活性降低等原因而导致的对 BDE-209 降解能力下降的情况,用公式 $\ln c_0/c = a + k_1 t$ 进行了胞内酶对 BDE-209 的降解动力学分析. 式中, c_0 为 BDE-209 初始浓度, c 为尚未反应的 BDE-209 浓度, t 为降解时间, k_1 为一级反应速率常数. a 为 $t=0$ 时刻去除的反应物浓度, 半衰期 $t_{1/2} = \ln 2/k$. 动力学分析结果如图 5 所示. 降解动力学参数与计算结果列于表 2.

实验结果表明, *P. aeruginosa* 胞内酶对 BDE-209 的降解过程符合一级反应动力学. BDE-209 的降解速率随着底物浓度的增大呈现先增大后减小的趋势, 当 BDE-209 的浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解速率

最快, 半衰期为 6.9 h. BDE-209 浓度较低时半衰期延长的特性, 进一步验证了 BDE-209 在环境中的持久性, 增加了该类污染物有效净化的难度.

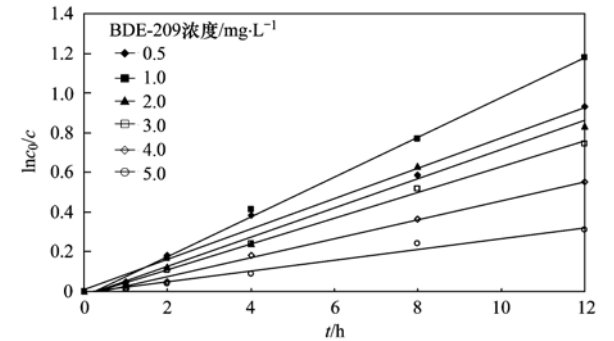


图5 一级反应动力学线性拟合

Fig. 5 First-order rate relationship between $\ln[\text{BDE-209}]$ and time

表 2 *P. aeruginosa* 胞内酶对不同浓度 BDE-209 降解的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of BDE-209 degradation by intracellular enzymes of *P. aeruginosa*

BDE-209 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	动力学方程	速率常数 k/h^{-1}	半衰期/h	R^2
0.5	$\ln c_0/c = 0.0764t + 0.0119$	0.0764	9.1	0.9883
1.0	$\ln c_0/c = 0.1006t - 0.0265$	0.1006	6.9	0.9955
2.0	$\ln c_0/c = 0.0738t - 0.022$	0.0738	9.4	0.9885
3.0	$\ln c_0/c = 0.0648t - 0.0198$	0.0648	10.7	0.996
4.0	$\ln c_0/c = 0.048t - 0.0213$	0.048	14.4	0.9941
5.0	$\ln c_0/c = 0.0272t + 0.0052$	0.0272	25.5	0.9812

2.7 胞内酶降解时的米氏常数 K_m 和最大反应速率

由以上实验可知, 在低浓度时, *P. aeruginosa* 胞内酶降解 BDE-209 的反应速率随 BDE-209 浓度的增大而增大. 当 BDE-209 浓度达到一定值后 ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 反应速率达到最大值; 继续增大 BDE-209 的浓度, 反应速率又开始下降. 对于某些酶促反应, 当底物浓度较高时, 反应速率呈下降的趋势, 这种反应被称为高浓度底物抑制型反应^[28]. 因此, 从动力学上看, *P. aeruginosa* 胞内酶降解 BDE-209 符合高浓度底物抑制的酶促反应类型. 方程式为:

$$r_i = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{K_m}{c} + \frac{c}{K_i}}$$

式中, c 为 BDE-209 在溶液中的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); r_i 为存在抑制剂时的酶促反应速率 [$\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$]; $r_{\max}$ 为不存在抑制剂时的最大酶促反应速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$]; K_m 为米氏常数; K_i 为抑制常数.

当底物浓度较低时 ($0 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 采用 Lineweaver-Burk 作图法以 $1/r_i$ 对 $1/c$ 作图, 如图 6, 通过直线的斜率和截距可求得动力学参数 $r_{\max} = 0.133 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$, 米氏常数 $K_m = 0.642 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 当反应速率达到最大时, $c^2 = K_m \cdot K_i$, 估算

抑制常数 $K_i = c^2/K_m = 1.558 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 因而得到 *P. aeruginosa* 胞内酶降解 BDE-209 的动力学方程:

$$r_i = \frac{0.133}{1 + \frac{0.642}{c} + \frac{c}{1.558}}$$

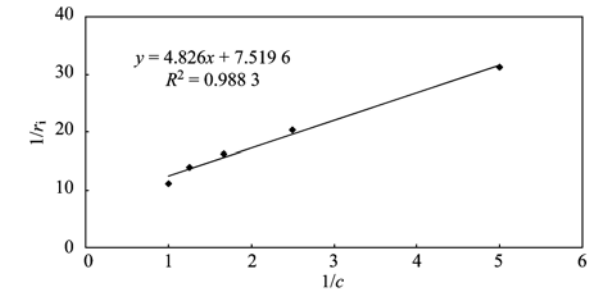


图6 *P. aeruginosa* 胞内酶在低 BDE-209 浓度下 $1/c$ 与 $1/r_i$ 之间的关系

Fig. 6 Relationship between $1/c$ and $1/r_i$ under low initial concentrations of BDE-209 by intracellular enzymes of *P. aeruginosa*

3 结论

(1) *P. aeruginosa* 对 BDE-209 的降解主要归因于其胞内酶的催化作用. 胞内酶粗提液在 12 h 对 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BDE-209 的降解率达到 69.22%, 降解速度远远大于菌体. 胞内酶降解 BDE-209 的过程中, 酶活性随降解时间的增大呈现先增大后减小的

趋势.

(2) *P. aeruginosa* 胞内酶降解 BDE-209 的效率受酶浓度、底物浓度、pH 值及环境温度的影响,当 BDE-209 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BDE-209 最适酶促降解反应条件为: 温度 30°C , 反应 pH 值 7.5, 降解率随着酶浓度的增加而增大.

(3) *P. aeruginosa* 胞内酶降解不同浓度的 BDE-209 的过程符合一级动力学反应模型, 由于 BDE-209 本身具有毒性, 降解速率随着底物浓度的增大呈现先增大后减小的趋势, 当 BDE-209 的浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解速率最快, 半衰期为 6.9 h. 其胞内酶对 BDE-209 降解的米氏常数 K_m 、抑制常数 K_i 和最大反应速率分别为 $0.642 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.558 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.133 \text{ mg} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1}$.

参考文献:

- [1] Alcock R E, Sweetman A J, Prevedouros K, *et al.* Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: an assessment of principal reservoirs and source inputs [J]. *Environment International*, 2003, **29**(6): 691-698.
- [2] Cynthia A de Wit. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(5): 583-624.
- [3] 罗孝俊, 麦碧烟, 陈社军. PBDEs 研究的最新进展[J]. *化学进展*, 2009, **21**(2/3): 359-368.
- [4] Chen D H, Bi X H, Zhao J P, *et al.* Pollution characterization and diurnal variation of PBDEs in the atmosphere of an e-waste dismantling region [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(3): 1051-1057.
- [5] Song W L, Ford J C, Li A, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 3. Lakes Ontario and Erie [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(15): 5600-5605.
- [6] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, *et al.* Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(8): 2730-2737.
- [7] Hites R A, Foran J A, Schwager S J, *et al.* Global assessment of polybrominated diphenyl ethers in farmed and wild salmon [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(19): 4945-4949.
- [8] Miller M F, Chernyak S M, Batterman S, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in human gestational membranes from women in Southeast Michigan [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(9): 3042-3046.
- [9] Mas S, De Juan A, Lacorte S, *et al.* Photodegradation study of decabromodiphenyl ether by UV spectrophotometry and a hybrid hard-and soft-modelling approach [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **618**(1): 18-28.
- [10] Nose K, Hashimoto S, Takahashi S, *et al.* Degradation pathways of decabromodiphenyl ether during hydrothermal treatment [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(1): 120-125.
- [11] Keum Y S, Li Q X. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zerovalent iron [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(7): 2280-2286.
- [12] Gerecke A C, Giger W, Hartmann P C, *et al.* Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(2): 311-317.
- [13] Robrock K R, Coelhan M, Sedlak D L, *et al.* Aerobic biotransformation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by bacterial isolates [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(15): 5705-5711.
- [14] Tokarz J A, Ahn M Y, Leng J, *et al.* Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers in anaerobic sediment and a biomimetic system [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(4): 1157-1164.
- [15] Deng D Y, Guo J, Sun G P, *et al.* Aerobic debromination of deca-BDE: isolation and characterization of an indigenous isolate from a PBDE contaminated sediment [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2011, **65**(3): 465-469.
- [16] Gerecke A C, Hartmann P C, Heeb N V, *et al.* Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(4): 1078-1083.
- [17] 王芳芳, 尹华, 龙焰, 等. 表面活性剂对苏云金芽孢杆菌 J-1 降解 BDE-209 的影响 [J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(4): 738-744.
- [18] Viberg H, Mundy W, Eriksson P. Neonatal exposure to decabrominated diphenyl ether (PBDE 209) results in changes in BDNF, CaMK II and GAP-43, biochemical substrates of neuronal survival, growth, and synaptogenesis [J]. *Neurotoxicology*, 2008, **29**(1): 152-159.
- [19] Mishra S, Singh S N. Microbial degradation of *n*-hexadecane in mineral salt medium as mediated by degradative enzymes [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **111**: 148-154.
- [20] Chang J, Zhang Y. Catalytic degradation of amygdalin by extracellular enzymes from *Aspergillus niger* [J]. *Process Biochemistry*, 2012, **47**(2): 195-200.
- [21] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of Protein-Dye binding [J]. *Analytical Biochemistry*, 1976, **72**: 248-254.
- [22] 阮久莉, 王勐, 毛亮, 等. 白腐菌锰过氧化物酶 2,2',4,4'-四溴联苯醚的降解 [J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(1): 20-24.
- [23] 熊士昌, 尹华, 彭辉, 等. 重金属对白腐菌降解十溴联苯醚的影响 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(3): 1008-1014.
- [24] 熊士昌, 尹华, 何宝燕, 等. 白腐菌对十溴联苯醚的酶促降解研究 [J]. *环境化学*, 2012, **31**(5): 615-619.
- [25] 廖敏, 马爱丽, 谢晓梅. 缺陷假单胞菌 M5R14 粗酶液降解拟除虫菊酯类农药特性初探 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(6): 1793-1798.

- [26] 聂麦茜, 吴蔓莉, 王晓昌, 等. 一株黄杆菌及其粗酶液对茚降解的动力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 181-185.
- [27] He J H, Yang D R, Wang C Y, *et al.* Chronic zebrafish low dose decabrominated diphenyl ether (BDE-209) exposure affected parental gonad development and locomotion in F1 offspring[J]. Ecotoxicology, 2011, 20(8): 1813-1822.
- [28] 张杏青, 朱妙军, 胡勤海, 等. 甲基叔丁基醚(MTBE)降解菌株的分离鉴定及降解动力学研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1785-1790.

第二届挥发性有机污染物(VOCs)检测分析、减排控制、环境政策研究专辑征稿通知

挥发性有机物污染对生态、环境、健康产生了重要的影响,从国家层面上 VOCs 已经被列为重点控制的污染物,对挥发性有机污染物的减排与控制有着迫切的需求,有关挥发性有机污染的研究已经引起政府、地方、企业和科研人员密切的关注。

为了支持国家挥发性有机污染减排与控制,更好地促进与提高有关我国挥发性有机污染的科学研究,《环境科学》2011 年出版“挥发性有机污染物(VOCs)检测分析、减排控制、环境政策研究”专辑(中国科学院生态环境研究中心郝郑平研究员为专辑的特邀主编)。专辑出版后,引起了极大地反响和关注。

这一年多以来,我国挥发性有机污染的科学研究取得了一定进步与发展,不断有作者和相关部门希望能继续此专辑的编辑。为了继续支持我国未来 VOCs 减排和控制,进一步促进我国挥发性有机污染 VOCs 研究的发展和深入,《环境科学》计划 2013 年出版第二届挥发性有机污染物(VOCs)检测分析、减排控制、环境政策研究专辑(非增刊),邀请中国科学院生态环境研究中心郝郑平研究员为本专辑特邀主编,并开展挥发性有机污染 VOCs 研究优秀论文评选。现诚挚邀请国内外挥发性有机污染 VOCs 研究领域的专家、学者、技术人员踊跃投稿。

征文范围

- 1) 挥发性有机污染(VOCs)的监测与分析
- 2) 挥发性有机污染(VOCs)的排放与特征
- 3) 挥发性有机污染(VOCs)的控制与过程
- 4) 挥发性有机污染(VOCs)的控制技术与设备
- 5) 挥发性有机污染(VOCs)的反应与转化
- 6) 挥发性有机污染(VOCs)的减排模式与政策
- 7) 挥发性有机污染(VOCs)的其它研究内容

征文要求

- 1) 稿件参考《环境科学》已发表论文格式,文章以 Word 文档为附件发送至:hjkk@rcees.ac.cn,电子邮件主题为“VOCs 专辑+文章题目”。《环境科学》已发表文章范文可在网站 www.hjkk.ac.cn 首页点击下载。
- 2) 稿件参考文献后须注明通讯联系人和第一作者详细邮政地址,邮编,电话,手机,电子信箱等。
- 3) 只接受中文投稿文章;综述类文章,导师应为第一作者,不接受第一作者为学生的综述类投稿。
- 4) 特别说明:本专辑不是增刊,而是在《环境科学》2013 年下半年正刊上刊出。

重要日期

论文投稿截止日期:2013 年 7 月 1 日

联系方式

联系人:李老师

地址:北京市海淀区双清路 18 号生态中心《环境科学》编辑部

邮编:100085

电话:010-62941102

传真:010-62849343

E-mail:hjkk@rcees.ac.cn

CONTENTS

Water-soluble Inorganic Salts in Ambient Aerosol Particles in Tangshan	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Li, <i>et al.</i> (1225)
Characterization of Water-soluble ions in PM _{2.5} at Dinghu Mount	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1232)
Characteristics of Mass Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Winter Haze Days of Beijing	HUANG Yi-min, LIU Zi-rui, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1236)
Characterising Seasonal Variation and Spatial Distribution of PM _{2.5} Species in Shenzhen	YUN Hui, HE Ling-yan, HUANG Xiao-feng, <i>et al.</i> (1245)
Characteristics of PAHs in the Atmosphere in Winter and Summer in the Urban and Suburban of Fuzhou	YI Zhi-gang, HUANG Xing-ran, BI Jun-qi, <i>et al.</i> (1252)
Seasonal Variation and Spatial Distribution of Typical Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Hexi Corridor and Lanzhou, Northwest China	DING Zhong-yuan, MAO Xiao-xuan, MA Zi-long, <i>et al.</i> (1258)
Simulation of Air Pollution Characteristics and Estimates of Environmental Capacity in Zibo City	XUE Wen-bo, WANG Jin-nan, YANG Jin-tian, <i>et al.</i> (1264)
Diurnal Changes in Greenhouse Gases at Water-Air Interface of Xiangxi River in Autumn and Their Influencing Factors	HUANG Wen-min, ZHU Kong-xian, ZHAO Wei, <i>et al.</i> (1270)
Influence of Human Activities on Groundwater Environment Based on Coefficient Variation Method	ZHAO Wei, LIN Jian, WANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1277)
Nitrogen Non-Point Source Pollution Identification Based on ArcSWAT in Changhe River	DENG Ou-ping, SUN Si-yang, LÜ Jun (1284)
Study on the Content and Carbon Isotopic Composition of Water Dissolved Inorganic Carbon from Rivers Around Xi'an City	GUO Wei, LI Xiang-zhong, LIU Wei-guo (1291)
First Flush Effects of Storm Events of Baoxiang River in Lake Dianchi Watershed	GUO Huai-cheng, XIANG Nan, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (1298)
Estimation of Releasing Fluxes of Sediment Phosphorous in the Three Gorges Reservoir During Late Autumn and Early Winter	NIU Feng-xia, XIAO Shang-bin, WANG Yu-chun, <i>et al.</i> (1308)
Distributions and Pollution Status of Heavy Metals in the Suspended Particles of the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	XIN Cheng-lin, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (1315)
Environmental Characteristics of Heavy Metals in Surface Sediments from the Huanghe Estuary	WU Bin, SONG Jin-ming, LI Xue-gang (1324)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Zhalong Wetland	YE Hua-xiang, ZANG Shu-ying, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (1333)
Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals of the Typical Dredged Mud in Shanghai	TANG Qing-li, CHENG Jin-ping, GAO Hao-min, <i>et al.</i> (1340)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in Sludge from Wastewater Treatment Plants and Sludge Disposal in Chinese Coastal Areas	ZHANG Can, CHEN Hong, YU Yi-xuan, <i>et al.</i> (1345)
Comparison of the Estrogenic Activity of Organic Compounds in Source Water and Finished Water from the Yangtze River and Taihu Lake in Certain Areas of Jiangsu Province	JIN Tao, LÜ Xue-min, ZENG Yi-fan, <i>et al.</i> (1351)
Occurrence and Fate of Phthalates in Wastewater Treatment Plants in Beijing, China	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia (1357)
Research on Sludge Toxicity Caused by DMF Biodegradation and Toxicity Spatial Distribution in Sludge Flocs	HU Yuan-yuan, YANG Na, DING Yi, <i>et al.</i> (1363)
Study on the Ecological Risk of Wild Veined Rapa Whelk (<i>Rapana venosa</i>) Exposed to Organotin Compounds in Bohai Bay, China	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, SONG Shuang-shuang, <i>et al.</i> (1369)
Bioaccumulation of Mercury in <i>Crassostrea</i> sp. Exposed to Waste Seawater Discharged from a Coal-fired Power Plant Equipped with a Seawater Flue-gas Desulfurization System	LIU Xi-yao, YUAN Dong-xing, CHEN Yao-jin (1374)
Effects of Imidazolium Chloride Ionic Liquids on the Acute Toxicity and Weight of Earthworm	HUANG Ruo-nan, FAN Jun-jie, TU Hong-zhi, <i>et al.</i> (1380)
Influencing Factors and Mechanism of Arsenic Removal During the Aluminum Coagulation Process	CHEN Gui-xia, HU Cheng-zhi, ZHU Ling-feng, <i>et al.</i> (1386)
Removal of DON in Micro-polluted Raw Water by Coagulation and Adsorption Using Activated Carbon	LIU Bing, YU Guo-zhong, GU Li, <i>et al.</i> (1392)
Mechanism of Catalytic Ozonation for the Degradation of Paracetamol by Activated Carbon	WANG Jia-yu, DAI Qi-zhou, YU Jie, <i>et al.</i> (1402)
Reductive Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution by Gamma Irradiation	PENG Yun-xia, HE Shi-jun, GONG Wen-qi, <i>et al.</i> (1411)
Effect of C/N Ratio on Nitrite Accumulation During Denitrification Process	YUAN Yi, HUANG Yong, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (1416)
Nitrous Oxide Emission During Denitrification for Activated Sludge Acclimated with Methanol as the Organic Carbon	ZHAI Xiao-feng, JIANG Cheng-ai, WU Guang-xue, <i>et al.</i> (1421)
Comparison and Optimization of Cellulose Carbon Source for Denitrification Filter	LI Bin, HAO Rui-xia (1428)
A Novel Municipal Wastewater Treating Process for Energy Production and Autotrophic Nitrogen Removal Based on ANAMMOX	LU Jian-cong, GAO Da-wen, SUN Xue-ying (1435)
Modeling and Dynamic Simulation of the Multimode Anaerobic/Anoxic/Aerobic Wastewater Treatment Process	ZHOU Zhen, WU Zhi-chao, WANG Zhi-wei, <i>et al.</i> (1442)
Comparing Microbial Community of High Ammonia Wastewater and Municipal Sewage in a Partial Nitrification System	ZHAO Zhi-rui, MA Bin, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (1448)
Analysis of the Fractal Structure of Activated Sludge Flocs	RUAN Xiao-dong, LIU Jun-xin (1457)
Rapid Cultivation of Aerobic Nitrifying Granular Sludge with Alternate Loading Method	SHEN Na, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1464)
Acceleration of the Formation of Aerobic Granules in SBR by Inoculating Different Proportions and Different Diameters of Mature Aerobic Granules	XIONG Guang-cheng, PU Wen-hong, YANG Chang-zhu (1472)
Mechanisms of the Improvement in Dewaterability of Alkaline Fermented Sludge by Simultaneous Ammonium and Phosphate Recovery	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang, GU Guo-wei (1479)
Use of Flow Cytometric Sorting to Assess the Diversity of Eukaryotic Picophytoplankton of Lakes	XIE Wei-wei, GONG Yi, WANG Zhi-xue, <i>et al.</i> (1485)
Allelopathy Effects of Ferulic Acid and Coumarin on <i>Microcystis aeruginosa</i>	GUO Ya-li, FU Hai-yan, HUANG Guo-he, <i>et al.</i> (1492)
Spatiotemporal Characteristics of Zooplankton Community Structure and Diversity in the Strong Temperature Increment Seawaters near Guohua Power Plant in Xiangshan Bay	ZHU Yi-feng, HUANG Jian-yi, LIN Xia, <i>et al.</i> (1498)
Screening of Epoxy-degrading Halophiles and Their Application in High-salt Wastewater Treatment	WANG Jin, XU Zhen, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (1510)
Biodegradation of Decabromodiphenyl Ether by Intracellular Enzyme Obtained from <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1517)
Influence of Yeast Extract on the Fermentation of Glucose by the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, WANG Kai, LI Ming-xia, <i>et al.</i> (1524)
Phylogenetic Analysis of Methanogenic Corn Stalk Degrading Microbial Communities	QIAO Jiang-tao, GUO Rong-bo, YUAN Xian-zheng, <i>et al.</i> (1531)
Inhibition of Methanogenium by Erythromycin and Its Domestation	LIU Zi-xu, SUN Li-ping, LI Yu-you, <i>et al.</i> (1540)
Sand Box Study on Fingering Front Morphology for NAPLs Infiltrated in Homogeneous Porous Media	YANG Bin, LI Hui-ying, WU Bin, <i>et al.</i> (1545)
Vertical Distribution and Possible Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Sewage Area Soil	YAO Lin-lin, ZHANG Cai-xiang, LI Jia-le, <i>et al.</i> (1553)
Characteristic and Evaluation of Soil Pollution by Heavy Metal in Different Functional Zones of Hohhot	GUO Wei, SUN Wen-hui, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1561)
Distribution Characteristics of Rice Photosynthesized Carbon in Soil Aggregates of Different Size and Density	LI Miao-miao, NIE San-an, CHEN Xiao-juan, <i>et al.</i> (1568)
Profile of Soil Microbial Biomass Carbon in Different Types of Subtropical Paddy Soils	SHENG Hao, ZHOU Ping, YUAN Hong, <i>et al.</i> (1576)
Effect of Composting Organic Fertilizer Supplies on Hexachlorobenzene Dechlorination in Paddy Soils	LIU Cui-ying, JIANG Xin (1583)
Remediation of Cu-Pb-Contaminated Loess Soil by Leaching with Chelating Agent and Biosurfactant	LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (1590)
Effects of Different Temperatures Biochar on Adsorption of Pb(II) on Variable Charge Soils	JIANG Tian-yu, JIANG Jun, XU Ren-kou, <i>et al.</i> (1598)
Preparation and Performance Investigation of <i>Trichoderma viride</i> -Modified Corn Stalk as Sorbent Materials for Oil Spills	LAN Zhou-lin, PENG Dan, GUO Chu-ling, <i>et al.</i> (1605)
Removal of PO ₄ ³⁻ from Solution, Wastewater and Seawater by Modification and Granulation Magnesium and Aluminium Layered Double Hydroxide	XING Kun, WANG Hai-zeng (1611)
Influence of Carboxylic Carbon Nanotube Supported Platinum Catalyst on Cathode Oxygen Reduction Performance of MFC	TU Li-xing, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1617)
Flue Gas Desulfurization by a Novel Biomass Activated Carbon	LIU Jie-ling, TANG Zheng-guang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1623)
Method for Grading Industrial Sectors in Energy Consumption and Its Application	MAO Jian-su, MA Lan (1628)
Dynamics and Environmental Load of Food Carbon Consumption During Urbanization: A Case Study of Xiamen City, China	YAN Zhen, CUI Sheng-hui, LI Gui-lin, <i>et al.</i> (1636)

《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)

2013年4月15日 34卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 4 Apr. 15, 2013

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) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection 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 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, 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 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 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 (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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行