ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵
双奖期刊
中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第36卷　第2期
2015年2月15日

目　次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征 …… 朱琼宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响 …… 蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)
近3年太原市夏季降水的化学特征研究 …… 郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)
太原市 $PM_{2.5}$ 中有机碳和元素碳的污染特征 …… 刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布 …… 李秋旭, 何畅, 马召辉, 马丽花, 扎西卓玛, 王英, 金军(402)
北京10个常绿树种颗粒物吸附能力研究 …… 王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征 …… 宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究 …… 刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析 …… 李鹤, 李军, 刘小龙, 杨曦, 张伟, 王洁, 牛颖权(430)
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析 …… 张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李钥,吴迪,周黔兰,高廷进(438)
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 …… 金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究 …… 郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 …… 陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力 …… 孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性 …… 李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究 …… 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)
工矿型绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评价 …… 臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价 …… 戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋, 周汝佳(507)
UV 协同 ClO_2 去除三氯生及其降解产物的研究 …… 李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中As(Ⅴ)的去除机制研究 …… 康英,段晋明,景传勇(523)
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(Ⅵ)的研究 …… 曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)
磁性石墨烯吸附水中 Cr(Ⅵ)研究 …… 刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)
TiO_2@酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究 …… 吴菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO_2/CFP 复合电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 特性的研究 …… 刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂 TiO_2 催化剂 …… 王挺,祝铁琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁 TiO_2 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚 A 的研究 …… 项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)
天然矿物负载 Fe/Co 催化 H_2O_2 氧化降解阳离子红 3R …… 马楠,刘华波,谢鑫源(576)
臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究 …… 张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响 …… 韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)
低温低溶解氧 EBPR 系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究 …… 马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)
O 池溶解氧水平对石化废水 A/O 工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响 …… 丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探 …… 周雨珺,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究 …… 杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应 …… 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)
地表臭氧浓度升高对旱作农田 N_2O 排放的影响 …… 吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究 …… 刘义凡, 陈书涛, 胡正华, 沈小帅, 张旭(644)
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素 …… 罗由林,李启权, 王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响 …… 张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性 …… 张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)
土壤电动修复的电极空间构型优化研究 …… 刘芳,付融冰,徐珍(678)
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险 …… 张石磊, 薛南冬, 杨兵, 李发生, 陈宣宇, 刘博, 孟磊 (686)
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律 …… 杨文弢, 王英杰, 周航, 易开心, 曾敏, 彭佩钦, 廖柏寒 (694)
植物根系质外体溶液的提取方法研究:以多环芳烃为例 …… 朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究 …… 徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,宫敏(706)
1株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究 …… 刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)
CdSe/ZnS 量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应 …… 陈幕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)
锯齿新米虾对 Cu^{2+} 和毒死蜱毒性的生理响应 …… 李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物 …… 田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)
热水环境中 Na^+ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究 …… 张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用 …… 樊新刚,米文宝,马振宁(751)
《环境科学》征订启事(401)　《环境科学》征稿简则(437)　信息(489,522,726,735)

第 36 卷第 2 期
2015 年 2 月

环　境　科　学
ENVIRONMENTAL SCIENCE

Vol. 36, No. 2
Feb., 2015

垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究

徐向华[1,2,3], 刘翠英[1], 李平[1], 郎漫[1], 赵小艳[1], 杨建军[3]*, 宫敏[1]

(1. 南京信息工程大学江苏省农业气象重点实验室, 南京　210044; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京　210008; 3. 浙江大学环境与资源学院, 杭州　310058)

摘要: 垂序商陆是一种典型的锰超积累植物, 细胞壁在其累积解毒锰的过程中起了一定的作用. 通过细胞壁吸附实验, 研究不同 pH 和不同锰浓度对细胞壁吸附锰的影响, 并采用傅立叶红外光谱及同步辐射 X-射线吸收光谱技术探讨了其吸附机制. 结果表明, 垂序商陆叶细胞壁吸附锰的最适 pH 值为 5~6; 其吸附行为可用 Langmuir 模型较好地描述($R^2 = 0.9785$), 并计算得其最大吸附量为 62.50 μmol·g^{-1}. 细胞壁上的羟基(—OH)和羰基(—C═O)是结合锰的主要位点; 锰周围第一配层为氧原子, 其配位数为 6.3, Mn—O键长为 0.216 nm, 细胞壁与锰主要以内配层模式相结合.

关键词: 垂序商陆; 锰; 细胞壁; 吸附; 红外光谱; X-射线吸收光谱

中图分类号: X171.5　**文献标识码**: A　**文章编号**: 0250-3301(2015)02-0706-06　**DOI**: 10.13227/j.hjkx.2015.02.044

Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of *Phytolacca americana* L.

XU Xiang-hua[1,2,3], LIU Cui-ying[1], LI Ping[1], LANG Man[1], ZHAO Xiao-yan[1], YANG Jian-jun[3]*, GONG Min[1]

(1. Jiangsu Key Laboratory of Agricultural Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: *Phytolacca americana* L. (*P. americana*) is a manganese (Mn) hyperaccumulator and cell wall plays an important role in the accumulation and detoxicity of Mn. We studied the impact of pH and Mn initial concentration on the binding of Mn by the leaf cell wall of *P. americana*, and explored the binding mechanisms by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and synchrotron-based X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy. The results show that the optimum pH of Mn bingding for the leaf cell wall is between 5 and 6. The adsorption behavior of leaf cell wall can be described by Langmuir equation ($R^2 = 0.9785$) and the maximum adsorption of Mn on the leaf cell wall is 62.50 μmol·g^{-1}. Hydronyl and carbonyl groups are involved in the binding of Mn on the leaf cell wall. The Mn absorbed on the leaf cell wall is bonded by 6.3 oxygen around, and the bond length of Mn—O is 0.216 nm, which indicates the binding mechasnism of Mn to cell wall was inner-sphere complexation.

Key words: *Phytolacca americana* L.; manganese; cell wall; adsorption; infrared spectroscopy; X-ray absorption fine structure spectroscopy

细胞壁是金属离子进入植物细胞的第一道屏障, 在植物对重金属抗逆解毒方面起着重要作用[1~4]. 有研究表明, 超积累植物 *Thlaspi goesingense* 中 70% 的 Ni 与细胞壁物质结合[2]; *Austromyrtus bidwillii* 叶片中 60% 的锰累积在细胞壁中[3]. 垂序商陆(*Phytolacca americana* L.)是中国境内发现的一种典型的锰超积累植物, 叶片是其累积锰的主要器官, 自然条件下(锰矿废弃地)其叶片中锰含量(以干重计)可高达19 300 mg·kg^{-1}, 水培条件下可达36 380 mg·kg^{-1}[5~7], 叶片总锰含量的 14.7% ~ 19.6% 积累在细胞壁中[4], 因此细胞壁在垂序商陆累积解毒锰的过程中发挥了一定作用. 植物细胞壁含有蛋白质和多糖如纤维素、半纤维素、木质素、果胶质等, 这些物质有许多有机配位基团如羧基、羟基、氨基等, 可以参与一系列反应如离子交换、吸附、络合、沉淀及结晶等, 改变金属元素在植物体内的蓄积行为[8,9]. 对于不同的生物, 它们的细胞壁上主要组成成分的差异导致了它们吸附能力及吸附机制的不同[10~13]. 此外, 溶液中的重金属离子、pH、温度等一些因素在一定程度上对生物体吸附也存在影响[12,14]. 本研究拟采用垂序商陆叶片离体细胞壁为实验材料, 分析其对锰的吸附能力, 并采用红外光谱技术和同步辐射技术探讨了其吸附机制, 以期为垂序商陆超积累锰的机制提供一定的科学依据.

收稿日期: 2014-06-09; **修订日期**: 2014-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(41101294, 21207114); 江苏省自然科学基金项目(BK2004091); 江苏省农业气象重点实验室开放基金项目(JKLAM201202)

作者简介: 徐向华(1977~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染模拟与控制, E-mail: xianghua_xu@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yangjianjun@zju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 植物培养

种子在湿沙里萌芽后，将其转移到 1/2 Hoagland[15]营养液中培养 7 d，为避免锰在细胞壁的积累，选择生长一致的幼苗在不含 $MnCl_2$ 的 Hoagland 营养液中继续培养 28 d. 实验在人工智能温室（14 h 光照，25℃ 白天/20℃ 晚上，相对湿度 55% ~60%）内进行，每 3 d 更换一次营养液，持续通气. 植物收获后洗净，液氮迅速冷冻，保存于 −70℃ 冰箱备用.

1.2 细胞壁的提取

采用 Zhong 等[16]方法：将冷冻的垂序商陆叶片在液氮中磨成粉末状，加入遇冷的 75% 乙醇混匀后冰浴静止 20 min 后3 000 $r \cdot min^{-1}$离心 10 min，沉淀依次用遇冷的丙酮、甲醇-氯仿（1∶1，体积比）、甲醇各洗 1 次，最后用蒸馏水清洗 2 次，弃掉上清液，将沉淀冷冻干燥后再次研磨得到粗提的细胞壁，4℃下保存备用.

1.3 吸附实验

pH 影响吸附实验：选定浓度为 0.6 $mmol \cdot L^{-1}$ 的 $MnCl_2$ 溶液作为吸收液（含 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ KNO_3，作为支持电解质），用 0.1 $mol \cdot L^{-1}$的 KOH 和 HNO_3 调节其 pH 至 2、3、4、4.5、5、5.5、6 和 7. 取吸收液 20 mL，加入细胞壁 0.02 g，平衡 24 h 后在8 000 $r \cdot min^{-1}$下离心 5 min，离心后取其上清液用原子吸收分光光度计（AAS，Thermo Sollar M6，USA）测定其中的 Mn 含量.

吸附等温实验：配置不同浓度 $MnCl_2$（$mmol \cdot L^{-1}$）吸收液：0.01、0.02、0.05、0.08、0.1、0.2、0.3、0.5、0.8、1、1.5、2，每个浓度 3 个重复. 准确称取细胞壁 0.02 g，吸收液 20 mL（含 KNO_3 0.01 $mol \cdot L^{-1}$，pH 5.0），放于离心管中，振荡平衡24 h 后8 000 $r \cdot min^{-1}$下离心 5 min，离心后取其上清液测定其 Mn 含量. 其吸附过程用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合.

Langmuir 方程表达式为：

$$\frac{c_e}{c_s} = \frac{c_e}{c_s^{max}} + \frac{1}{c_s^{max} b}$$

式中，c_s^{max} 为最大吸附量，c_s 为吸附量，c_e 为平衡液的浓度，b 为平衡常数.

Freundlich 方程表达式：

$$\lg c_s = \lg K_F + n \lg c_e$$

式中，c_s 为吸附量，c_e 为平衡液的浓度，K_F 和 n 为吸附特征常数.

1.4 傅立叶红外光谱（FTIR）测定

取粗提的垂序商陆叶细胞壁，分别加入 10 $mmol \cdot L^{-1}$ 的 $MnCl_2$ 溶液摇匀，振荡 1 h 后取出，离心，弃去上清液，重复一次. 再加入去离子水洗，振荡 2 min，离心，去除上清液，重复洗 3 次. 将吸附锰后的细胞壁冷冻干燥备用. 分别称取粗提的叶细胞壁和结合 Mn 后的叶细胞壁 2 mg，加入 KBr（1∶100，质量比）混匀，压片，用傅立叶红外光谱仪（FTIR，Shimadzu 8900，Japan）测定，扫描波长为 400 ~4 000 cm^{-1}.

1.5 X-射线吸收精细结构（XAFS）测定

将 1.4 节中结合 Mn 细胞壁冷冻干燥，压片后用于 XAFS 测定. 样品中 Mn 的 K 边吸收谱在北京同步辐射国家重点实验室 BSRF 的 4W1A 光束线（XAFS 实验站）上测量. 储存环能量和最大电流强度分别为2.2 GeV 和140 mA. 单色器为 Si（111）平面双晶. 用荧光法探测 Mn 的 K 边吸收谱信号（Mn 的 K 边为6 539 eV）. Mn 的参比物质如 $MnSO_4$、$Mn(CH_3COO)_2$和 MnO_2 粉末用透射法进行测定.

采用 Athena（8.050）软件对本实验所得的 XAFS 谱进行解析. 获得的 K 边吸收谱 XAFS 经过边前背景扣除（Background Correction）、归一化（Normalization），提取 X 射线吸收近边结构谱（XANES）；再经 E-K 转化（Conversion）得到扩展 X 射线精细结构谱（EXAFS），然后经过傅立叶变换（Fourier Transformation）得到径向分布函数（RDF）谱图. 采用 Artemis（8.050）软件对 EXAFS 图谱进行理论计算和拟合，设定 $S_0 = 0.7$，得到供试细胞壁吸附锰的第一壳层的配位数（N），对应的原子间距（R）和 Debye-Waller 因子（σ^2）等结构参数.

2 结果与分析

2.1 溶液 pH 对细胞壁吸附锰的影响

由图 1 可见，不同 pH 条件下，垂序商陆叶细胞壁对锰的吸附量不同：当 pH 小于 4.5 时，细胞壁对锰的吸附随 pH 的增加而迅速增加，当 pH 大于 6 时，细胞壁对锰的吸附随 pH 的升高而下降（图 1）. 细胞壁吸附锰的最适 pH 范围为 5 ~6，pH 值过高或者过低都不利于细胞壁对锰的吸附. 因此，为保证细胞壁对锰的吸附量，以下实验都在 pH 为 5 条件下进行.

2.2 吸附等温特征

图 2 结果表明，在溶液锰浓度低于 0.3

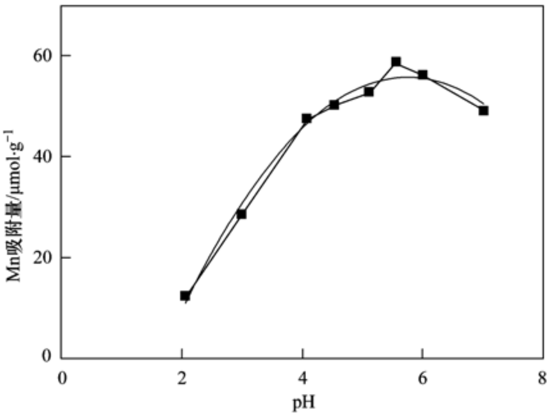

图 1 pH 对垂序商陆叶细胞壁吸附锰的影响

Fig. 1 Effect of pH on the binding of Mn by leaf cell wall of *P. americana*

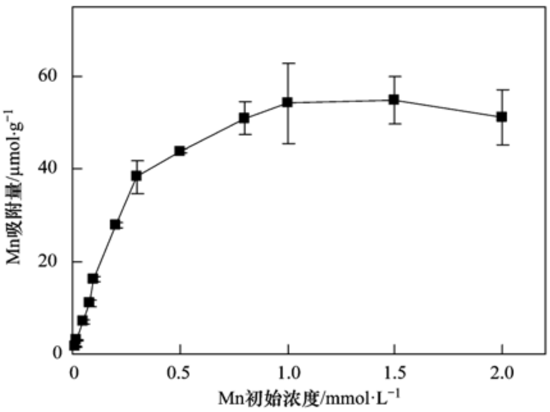

图 2 锰初始浓度对叶细胞壁吸附锰的影响

Fig. 2 Effect of Mn concentration on the binding of Mn by leaf cell wall of *P. americana*

mmol·L^{-1} 时,垂序商陆叶细胞壁对锰的吸附量随着吸收液中锰浓度的增加而呈线性急速增加；当溶液锰浓度为 0.3 ~ 1 mmol·L^{-1} 时,这种增加趋势变缓；当吸收液中的锰浓度达到 1 mmol·L^{-1} 及以上时,垂序商陆叶细胞壁对锰的吸附量无明显变化,表明吸附量已达到饱和. 采用2种最常用的吸附等温式 Langmuir 和 Freundlich 模型来拟合细胞壁对 Mn 的吸附过程, 拟合参数见表 1. 由拟合结果可知, Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地拟合细胞壁吸附 Mn 的过程, 其决定系数(R^2)分别为 0.978 5、0.925 6($P < 0.01$),其中,Langmuir 方程拟合效果更好. 由 Langmuir 方程拟合结果得叶细胞壁对 Mn 的最大吸附量为 62.50 μmol·g^{-1}.

表 1 垂序商陆叶细胞壁吸附锰的等温方程参数[1)]

Table 1 Isotherm parameters of Mn adsorption on leaf cell wall of *P. americana*

Langmuir 方程			Freundlich 方程		
$c_s^{\max}$/μmol·g^{-1}	b /L·μmol^{-1}	R^2	K_F /g·L^{-1}	n (dimensionless)	R^2
62.50	0.003 8	0.978 5	0.582 0	0.666 6	0.925 6

1) $c_s^{\max}$ 为最大吸附量, b 和 K_F 为平衡常数

2.3 细胞壁吸附 Mn 前后的结构表征

傅里叶红外光谱法(FTIR)是一种基于化合物中功能团和极性键振动的结构分析技术,在判定官能团的存在及物质结构变化方面具有优越性[17]. 叶细胞壁吸附锰前后的红外光谱见图 3,通过对比叶细胞壁吸附锰前后的红外光谱发现谱形没有变化,表明吸附 Mn 后细胞壁的结构未发生改变. 但是细胞壁结合 Mn 后,一些官能团的位置和强度发了明显的变化: 分别是3 418 cm^{-1}的吸收峰向低频移动,峰强度降低; 1 647 cm^{-1}和1 373 cm^{-1}处的吸收峰强度减弱. 3 418 cm^{-1}处的强吸收峰是羟基伸缩振动带(—OH),主要来自细胞壁结构中果胶、木质素、纤维素[18]. 1 647 cm^{-1}是细胞壁蛋白质的酰胺 Ⅰ 带的—C=O的伸缩振动峰[13]. 1 373 cm^{-1}处是细胞壁果胶中的羰基(—C=O)[19]. 由此可见,细胞壁中的羟基和羰基在结合锰的过程中起了重要作用.

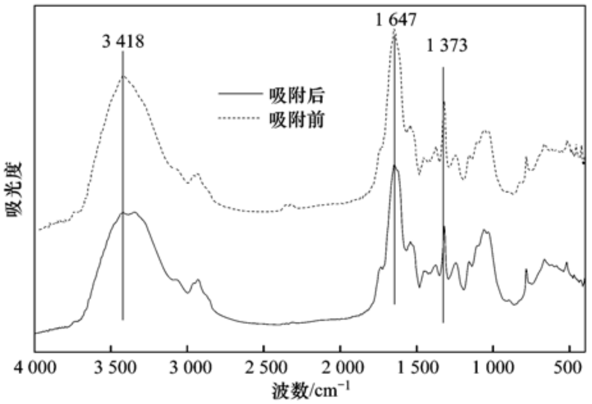

图 3 垂序商陆叶细胞壁吸附 Mn 前后的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectrum of *P. americana* leaf cell wall before and after Mn adsorption

同步辐射 XAFS 技术包括 XANES 和 EXAFS 技术,XANES 可用来原位表征 Mn 在细胞壁吸附样品中的氧化态,而 EXAFS 通过与理论计算和拟合相结合则可进一步揭示 Mn 的微域分子结构及配位环

境. 由图 4 的 XANES 谱可见, Mn 的 XANES 谱图的主峰位置与价态存在一定的关系, 不同价态的 Mn 的主峰位置不同, 随价态的增加其主峰的位置向高能方向偏移, 四价的 Mn(~6 550 eV) 比二价态的 Mn(~6 540 eV) 的主峰位于更高的能量端. 垂序商陆叶细胞壁中 Mn 的主峰位置与 $MnSO_4$ 和 $Mn(CH_3COO)_2$ 的 Mn 较为一致, 而低于 MnO_2 的 Mn 的吸收边能量, 表明细胞壁结合的 Mn 是以 +2 价态存在. 进一步采用 Artemis 软件对细胞壁吸附 Mn 的 EXAFS 谱图(图略)进行理论计算和拟合, 得到第一配位层的结构参数(见表 2), 结果表明细胞壁吸附产物的第一配位层主要是 Mn—O 键, 在 Mn(Ⅱ) 原子周围有 6.3 个氧原子与之配位, Mn—O 平均键长为 0.216 nm.

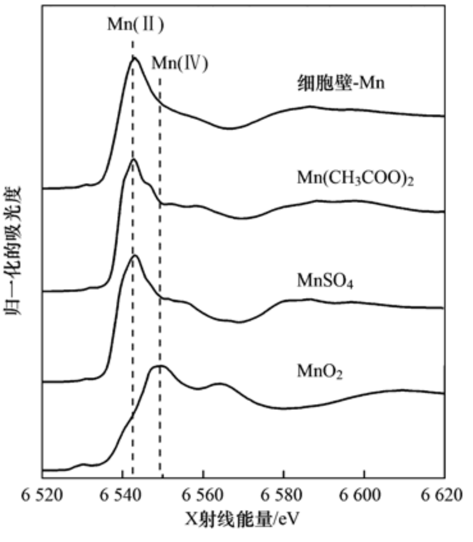

图 4　垂序商陆叶细胞壁 Mn 的 K-边 X 射线吸收近边结构谱(XANES)

Fig. 4　Normalized Mn K-edge XANES spectra of *P. americana* leaf cell wall

3　讨论

细胞壁对重金属的吸附受很多因素的影响, pH 值是影响重金属吸附能力的主要因素之一. 本研究中, 随 pH 增加, 细胞壁对 Mn 的吸附量增加, 在 pH 5 ~6 时, 细胞壁对 Mn 的吸附量达最大值. 有研究表明 pH 既能影响吸附剂表面的吸附位点, 也能影响溶液中重金属的化学形态[12, 14]. 本研究采用 MINTEQA2 模型, 计算了溶液中 Mn 的化学形态, 结果表明, 在 pH 2 ~7 范围内, 本实验溶液中 Mn 的形态 98% 以上为离子态(Mn^{2+}). 因此, 本实验中, pH 对吸附量的影响主要是对细胞壁表面吸附位点上官能团的影响. 当 pH 小于 4.5 时, 溶液呈酸性状态, 细胞壁表面官能团较多的吸附位点被 H_3O^+ 占据, 阻碍配位原子与 Mn 结合, 溶液中高浓度的 H^+ 与 Mn^{2+} 竞争细胞壁表面吸附位点是导致细胞壁对 Mn 的吸附量减小的主要原因[12]; 随着 pH 的逐渐增大, H_3O^+ 逐渐减少, 细胞壁表面官能团的吸附位点被释放出来, 配位原子与 Mn 结合机会增加, 同时随 pH 值的增大细胞壁表面的负电性官能团也增加, 因此细胞壁对 Mn 的吸附量增加, 在 pH 5 ~6 时, 细胞壁对 Mn 的吸附量达最大值. 但当 pH 值大于 6 时, —OH 的增多会阻碍官能团结合 Mn, 因此细胞壁对 Mn 吸附量降低. 有关 pH 影响生物材料对金属离子的吸附的研究已有很多报道, 如 Witek-Krowiak 等[12]研究发现黄豆残渣对铜和铬的吸附量在 pH 3 ~5 范围内随 pH 增大而增加, 在 pH 5 时吸附量达到最大; 胡桃核对锰的吸附最大量发生在 pH 为 5 ~6 范围内. 本研究结果与上述结果一致.

Langmuir 和 Freundlich 等温方程是两种最常用的等温吸附模型, 可用来解释其吸附机制. Langmuir 方程是基于单层扩散吸附理论, 假设吸附剂的量是有限的, 吸附剂表面上的吸附位点是均匀的, 并且吸附的能量保持恒定[20], 它属于理论推导公式, 适用于短时间的单组分重金属的生物吸附. Freundlich 方程是一个非线性的经验公式, 假定吸附发生在非均相吸附剂表面上, 可以用于各种非理想条件下的表面吸附以及多分子层吸附[21]. 本研究中, 细胞壁对 Mn^{2+} 的吸附行为可用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程拟合, 但 Langmuir 方程拟合的效果($R^2 = 0.978\,5$)优于 Freundlich 方程($R^2 = 0.925\,6$), 表明垂序商陆叶细胞壁表面的活性吸附位点是单层均匀分布的. Langmuir 吸附等温方程还可以定义一个无量纲的平衡常数 R_L, $R_L = 1/(1 + bc_0)$. R_L 表示吸附剂对吸附质的亲和力, 可用来表征是否有利于等

表 2　垂序商陆叶细胞壁中 Mn 的 K 边 EXAFS 拟合结果(第一配层)

Table 2　Fitting results of Mn K-edge EXAFS spectra of *P. americana* leaf cell wall

样品	配位键	配位数	键长/nm	σ^{2} 1)	E_0 shift2)	R 3)
细胞壁-Mn	Mn—O	6.3	0.216	0.006 3	−4.377	0.005

1) Debye-Waller 因子, 表示分子热振动和结构无序的参数; 2) 拟合过程中 Mn 吸收边能量偏移; 3) 拟合残差因子, 表示拟合误差大小

温吸附过程. 一般情况下,在 $0 < R_{\mathrm{L}} < 1$ 时,有利于吸附; $R_{\mathrm{L}} > 1$ 时,吸附性能不好; $R_{\mathrm{L}} = 1$ 时呈线性关系; $R_{\mathrm{L}} = 0$ 则表示吸附过程不可逆[22]. 由方程计算的 R_{L} 值为 0.1159,表明叶细胞壁对 Mn 的吸附性能较好.

植物细胞壁表明的纤维素、果胶、蛋白质等成分含有的活性官能团在对重金属的吸附过程中有着重要作用[9]. FTIR 分析是判定物质官能团的一种重要手段,从垂序商陆叶细胞壁的 FTIR 谱(图 3)中可以发现,叶细胞壁含有羰基、羟基、氨基、—C—O—C、—C—H键等,它们主要来自细胞壁的主要组分纤维素(或半纤维素)、果胶以及蛋白质等[23]. 从细胞壁吸附 Mn 后的 FTIR 分析,可以发现羟基和羰基在叶细胞壁结合锰的过程中发挥了主要的作用,这表明 Mn^{2+} 的主要吸附位点有可能是存在于垂序商陆叶细胞壁上的纤维素、木质素、果胶质等物质中的—OH、—C═O等含氧活性基团上. 已有研究表明—OH在浮萍结合 Zn 的过程中起了重要作用[10]; —OH、—C═O参与了黄豆残渣吸附 Cr(Ⅲ)和Cu(Ⅱ)的过程[12]; Deng 等[13]的 FTIR 研究结果也表明来自水生植物 *Ruppia maritima* 体内的糖类,果胶和蛋白质中的—OH和—C═O在对重金属离子的吸附过程中发挥了重要作用. XAFS 是一种针对特定元素的原位分析方法,可在分子水平上识别目标元素周围的局部化学信息,在非破坏性、原位直接表征等方面体现出其独特的优越性[24, 25]. 本研究结果表明,叶细胞壁上 Mn 周围的 O 的配位数是 6.3,Mn—O 键长为 0.216 nm(表 2),这与文献[26]报道的 Mn—O 键特征是一致的. 通过 Mn—O 键键长可推断,Mn 与叶细胞壁的功能位点以内配层模式(inner-sphere complexation)相结合,叶细胞壁对 Mn 的吸附固定能力强; 同时根据 O 的配位数为 6.3 可知,供试叶细胞壁结合的 Mn 主要与 6 个氧原子配位形成八面体构型,而实验得到的 6.3 个配体可能主要是由于配位数(N)和 Debye-Waller 因子(σ^2)在拟合时具有较高的相关性以及生物样品的复杂性所致[27]. Merdy 等[11]用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和 X 射线吸收近边结构(XANES)对Cu(Ⅱ)与小麦麦秆细胞壁的结合形态进行了研究,结果表明,Cu 周围有 4 个氧原子包围,Cu—O 键的平均键长为 0.194 nm. 由此可见,植物对重金属的吸附能力及吸附机制会因植物以及重金属种类不同而有差异.

4 结论

pH 是影响细胞壁吸附能力的重要因素,垂序商陆叶细胞壁吸附锰的最适 pH 值为 5 ~6. 在本实验研究浓度($0.01 \sim 2\ \mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$)范围内,叶细胞壁对锰的吸附性能较好,其热力学吸附行为可用 Langmuir 方程较好的描述,细胞壁表面的活性吸附位点呈单层均匀分布,当 pH 值为 5 时,细胞壁对锰的最大吸附量为 $62.50\ \mu\mathrm{mol \cdot g^{-1}}$. 羟基(—OH)和羰基(—C═O)在细胞壁结合锰的过程中发挥了主要的作用,锰周围第一配层为氧原子,其配位数是 6.3,Mn—O 键长为 0.216 nm,细胞壁与锰主要以内配层模式相结合,对锰的吸附固定能力强.

参考文献:

[1] Dronnet V M, Renard C M G C, Axelos M A V, *et al*. Heavy metals binding by pectins: selectivity, quantification and characterisation [J]. Progress in Biotechnology, 1996, **14**: 535-540.

[2] Krämer U, Pickering I J, Prince R C, *et al*. Subcellular localization and speciation of nickel in hyperaccumulator and non-accumulator *Thlaspi species* [J]. Plant Physiology, 2000, **122** (4): 1343-1353.

[3] Bidwell S D, Woodrow I E, Batianoff G N, *et al*. Hyperaccumulation of manganese in the rainforest tree *Austromyrtus bidwillii* (Myrtaceae) from Queensland, Australia [J]. Functional Plant Biology, 2002, **29**(7): 899-905.

[4] 徐向华. 超积累植物商陆吸收累积锰机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

[5] 薛生国, 陈英旭, 林琦, 等. 中国首次发现的锰超积累植物-商陆[J]. 生态学报, 2003, **23**(5): 935-937.

[6] 薛生国, 叶晟, 周菲, 等. 锰超富集植物垂序商陆(*Phytolacca americana* L.)的认定[J]. 生态学报, 2008, **28** (12): 6344-6347.

[7] Xue S G, Wang J, Zhou X H, *et al*. A critical reappraisal of *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae) - A manganese-hyperaccumulating plant [J]. Acta Ecologica Sinica, 2010, **30** (6): 335-338.

[8] Pelloux J, Rustérucci C, Mellerowicz E J. New insights into pectin methylesterase structure and function [J]. Trends in Plant Science, 2007, **12**(6): 267-277.

[9] Krishnani K K, Meng X G, Christodoulatos C, *et al*. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153** (3): 1222-1234.

[10] 韩润平, 李建军, 杨贯羽, 等. 结合重金属前后浮萍的红外光谱比较[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, **20**(4): 489-491.

[11] Merdy P, Guillon E, Dumonceau J, *et al*. Spectroscopic study of copper (Ⅱ)-wheat straw cell wall residue surface complexes [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36** (8): 1728-1733.

[12] Witek-Krowiak A, Reddy D H K. Removal of microelemental Cr(Ⅲ) and Cu(Ⅱ) by using soybean meal waste - Unusual isotherms and insights of binding mechanism [J]. Bioresource Technology, 2013, **127**: 350-357.

[13] Deng P Y, Liu W, Zeng B Q, *et al*. Sorption of heavy metals from aqueous solution by dehydrated powders of aquatic plants [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2013, **10**(3): 559-566.

[14] Zhu B, Fan T X, Zhang D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153**(1-2): 300-308.

[15] Hoagland D R, Arnon D I. The water-culture method for growing plants without soil [M]. Berkeley: California Agricultural Experimental Station, 1950.

[16] Zhong H L, Lauchli A. Changes of cell wall composition and polymer size in primary roots of cotton seedlings under high salinity [J]. Journal of Experimental Botany, 1993, **44**(4): 773-778.

[17] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(5): 958-964.

[18] Iqbal M, Saeed A, Zafar S I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(1): 161-171.

[19] Farinella N V, Matos G D, Arruda M A Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments [J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(10): 1940-1946.

[20] Kim Y, Kim C, Choi I, *et al*. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(3): 924-931.

[21] Seader J D, Henly E J. Separation process principles [M]. (2nd ed.). New York: John Wiley and Sons Inc., 2006.

[22] Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A, *et al*. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions [J]. Industrial Engineering Chemistry and Fundamentals, 1966, **5**(2): 212-223.

[23] 陈世宝, 孙聪, 魏威, 等. 根细胞壁及其组分差异对植物吸附、转运 Zn 的影响[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(9): 1670-1676.

[24] Yang J J, Liu J, Dynes J J, *et al*. Speciation and distribution of copper in a mining soil using multiple synchrotron-based bulk and microscopic techniques [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(4): 2943-2954.

[25] 方临川, 黄巧云, 蔡鹏, 等. XAFS 技术在重金属的界面吸附研究中的应用[J]. 应用与环境生物学报, 2008, **14**(5): 737-744.

[26] Perálvarez-Marín A, Sepulere F, Márquez M, *et al*. Combination of extended X-ray absorption fine structure spectroscopy with lipidic cubic phases for the study of cation binding in bacteriorhodopsin [J]. European Biophysics Journal, 2011, **40**(8): 1007-1012.

[27] Foster A L, Brown G E Jr, Tingle T N, *et al*. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy [J]. American Mineralogist, 1998, **83**: 553-568.

HUANJING KEXUE Vol. 36 No. 2
Environmental Science (monthly) Feb. 15, 2015

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days …… ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, *et al.* (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station …… PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, *et al.* (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan …… GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, *et al.* (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in $PM_{2.5}$ in Taiyuan …… LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, *et al.* (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China …… LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, *et al.* (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing …… WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, *et al.* (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands …… SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, *et al.* (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring …… LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, *et al.* (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China …… LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, *et al.* (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China …… ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, *et al.* (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China …… JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, *et al.* (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary …… GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, *et al.* (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis …… CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, *et al.* (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake …… MENG Ya-yuan, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, *et al.* (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch …… LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, *et al.* (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China …… ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region …… ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, *et al.* (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China …… DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, *et al.* (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO_2 and Its Degradation Products …… LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, *et al.* (516)
Mechanism of Groundwater As(Ⅴ) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration …… KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/*Sargassum horneri* Based Activated Carbon for Removal of Cr(Ⅵ) from Aqueous Solution …… ZENG Gan-ning, WU Xiao, ZHENG Lin, *et al.* (530)
Adsorption of Cr(Ⅵ) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution …… LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, *et al.* (537)
Adsorption of the TiO_2@ Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed …… WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, *et al.* (545)
Preparation and Pb^{2+} Electrosorption Characteristics of MnO_2/CFP Composite Electrode …… LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, *et al.* (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO_2 Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis …… WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, *et al.* (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO_2 Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation …… XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, *et al.* (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H_2O_2 Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co …… MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles …… ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, *et al.* (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal …… HAN Yun, XU Song, DONG Tao, *et al.* (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition …… MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, *et al.* (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxic Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater …… DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, *et al.* (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement …… ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, *et al.* (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant …… YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, *et al.* (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded *Leymus chinensis* Steppes in Inner Mongolia, China …… QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, *et al.* (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N_2O Emission from Arid Farmland …… WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, *et al.* (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest …… LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, *et al.* (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin …… LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, *et al.* (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China …… ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, *et al.* (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake …… ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, *et al.* (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation …… LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation …… ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, *et al.* (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice …… YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, *et al.* (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution: A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons …… ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, *et al.* (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of *Phytolacca americana* L. …… XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, *et al.* (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a *Pseudomonas aeruginosa* Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel …… LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, *et al.* (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos …… CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, *et al.* (719)
Physiological Response of *Neocaridina denticulate* to the Toxicity of Cu^{2+} and Chlorpyrifos …… LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, *et al.* (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors …… TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, *et al.* (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na^+-Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening …… ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, *et al.* (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District …… FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning (751)

《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）
2015 年 2 月 15 日　第 36 卷　第 2 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE
（Monthly　Started in 1976）
Vol. 36　No. 2　Feb. 15, 2015

主　管　中国科学院
主　办　中国科学院生态环境研究中心
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
主　编　欧阳自远
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
出　版　科学出版社
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
印刷装订　北京北林印刷厂
发　行　科学出版社
电话：010-64017032
E-mail：journal@ mail. sciencep. com
订购处　全国各地邮电局
国外总发行　中国国际图书贸易总公司
（北京 399 信箱）

Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
Co-Sponsored by Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection
School of Environment, Tsinghua University
Editor-in -Chief OUYANG Zi-yuan
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
Published by Science Press
16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing　100717, China
Printed by Beijing Bei Lin Printing House
Distributed by Science Press
Tel: 010-64017032
E-mail: journal@ mail. sciencep. com
Domestic All Local Post Offices in China
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：120.00 元　　**国外发行代号**：M 205

国内外公开发行

HUANJING KEXUE Vol. 36 No. 2
Environmental Science (monthly) Feb. 15, 2015

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days …… ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, *et al.* (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station …… PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, *et al.* (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan …… GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, *et al.* (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in $PM_{2.5}$ in Taiyuan …… LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, *et al.* (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China …… LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, *et al.* (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing …… WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, *et al.* (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands …… SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, *et al.* (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring …… LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, *et al.* (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China …… LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, *et al.* (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China …… ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, *et al.* (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China …… JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, *et al.* (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary …… GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, *et al.* (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis …… CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, *et al.* (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake …… MENG Ya-yuan, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, *et al.* (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch …… LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, *et al.* (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China …… ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region …… ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, *et al.* (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China …… DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, *et al.* (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO_2 and Its Degradation Products …… LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, *et al.* (516)
Mechanism of Groundwater As(Ⅴ) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration …… KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/*Sargassum horneri* Based Activated Carbon for Removal of Cr(Ⅵ) from Aqueous Solution …… ZENG Gan-ning, WU Xiao, ZHENG Lin, *et al.* (530)
Adsorption of Cr(Ⅵ) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution …… LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, *et al.* (537)
Adsorption of the TiO_2@Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed …… WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, *et al.* (545)
Preparation and Pb^{2+} Electrosorption Characteristics of MnO_2/CFP Composite Electrode …… LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, *et al.* (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO_2 Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis …… WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, *et al.* (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO_2 Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation …… XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, *et al.* (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H_2O_2 Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co …… MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles …… ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, *et al.* (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal …… HAN Yun, XU Song, DONG Tao, *et al.* (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition …… MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, *et al.* (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxic Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater …… DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, *et al.* (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement …… ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, *et al.* (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant …… YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, *et al.* (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded *Leymus chinensis* Steppes in Inner Mongolia, China …… QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, *et al.* (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N_2O Emission from Arid Farmland …… WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, *et al.* (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest …… LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, *et al.* (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin …… LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, *et al.* (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China …… ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, *et al.* (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake …… ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, *et al.* (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation …… LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation …… ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, *et al.* (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice …… YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, *et al.* (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution: A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons …… ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, *et al.* (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of *Phytolacca americana* L. …… XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, *et al.* (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a *Pseudomonas aeruginosa* Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel …… LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, *et al.* (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos …… CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, *et al.* (719)
Physiological Response of *Neocaridina denticulate* to the Toxicity of Cu^{2+} and Chlorpyrifos …… LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, *et al.* (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors …… TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, *et al.* (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na^+-Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening …… ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, *et al.* (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District …… FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning (751)

《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）
2015 年 2 月 15 日　第 36 卷　第 2 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）
Vol. 36　No. 2　Feb. 15, 2015

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：120.00 元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行