

ISSN 1000-0933  
CN 11-2031/Q

# 生态学报

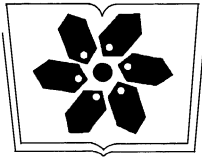
## Acta Ecologica Sinica



第32卷 第7期 Vol.32 No.7 **2012**

中国生态学会  
中国科学院生态环境研究中心  
科学出版社

主办  
出版



中国科学院科学出版基金资助出版

# 生态学报

(SHENGTAI XUEBAO)

第 32 卷 第 7 期

2012 年 4 月 (半月刊)

## 目次

城市生态景观研究的基础理论框架与技术构架 .....	孙然好, 许忠良, 陈利顶, 等 (1979)
拟南芥芥子酸酯对 UV-B 辐射的响应 .....	李 敏, 王 垠, 牟晓飞, 等 (1987)
蛋白核小球藻对 Pb( II ) 和 Cd( II ) 的生物吸附及其影响因素 .....	姜 晶, 李 亮, 李海鹏, 等 (1995)
梨枣在果实生长期对土壤水势的响应 .....	韩立新, 汪有科, 张琳琳 (2004)
产业生态系统资源代谢分析方法 .....	施晓清, 杨建新, 王如松, 等 (2012)
基于物质流和生态足迹的可持续发展指标体系构建——以安徽省铜陵市为例 .....	..... 赵卉卉, 王 远, 谷学明, 等 (2025)
河北省县域农田生态系统供给功能的健康评价 .....	白琳红, 王 卫, 张 玉 (2033)
温郁金内生真菌 <i>Chaetomium globosum</i> L18 对植物病原菌的抑菌谱及拮抗机理 .....	..... 王艳红, 吴晓民, 朱艳萍, 等 (2040)
基于稳定碳同位素技术的华北低丘山区核桃-小麦复合系统种间水分利用研究 .....	..... 何春霞, 孟 平, 张劲松, 等 (2047)
云贵高原喀斯特坡耕地土壤微生物量 C、N、P 空间分布 .....	张利青, 彭晚霞, 宋同清, 等 (2056)
水稻根系通气组织与根系泌氧及根际硝化作用的关系 .....	李奕林 (2066)
苹果绵蚜对不同苹果品种春梢生长期生理指标的影响 .....	王西存, 于 毅, 周洪旭, 等 (2075)
磷高效转基因大豆对根际微生物群落的影响 .....	金凌波, 周 峰, 姚 涓, 等 (2082)
基于 MODIS-EVI 数据和 Symlet11 小波识别东北地区水稻主要物候期 .....	..... 徐岩岩, 张佳华, YANG Limin (2091)
基于降水利用比较分析的四川省种植制度优化 .....	王明田, 曲辉辉, 杨晓光, 等 (2099)
气候变暖对东北玉米低温冷害分布规律的影响 .....	高晓容, 王春乙, 张继权 (2110)
施肥对巢湖流域稻季氨挥发损失的影响 .....	朱小红, 马中文, 马友华, 等 (2119)
丛枝菌根真菌对枳根净离子流及锌污染下枳苗矿质营养的影响 .....	肖家欣, 杨 慧, 张绍铃 (2127)
不同 R:FR 值对菊花叶片气孔特征和气孔导度的影响 .....	杨再强, 张 静, 江晓东, 等 (2135)
神农架海拔梯度上 4 种典型森林凋落物现存量及其养分循环动态 .....	刘 蕾, 申国珍, 陈芳清, 等 (2142)
黄土高原刺槐人工林地表凋落物对土壤呼吸的贡献 .....	周小刚, 郭胜利, 车升国, 等 (2150)
贵州雷公山秃杉种群生活史特征与空间分布格局 .....	陈志阳, 杨 宁, 姚先铭, 等 (2158)
LAS 测算森林冠层上方温度结构参数的可行性 .....	郑 宁, 张劲松, 孟 平, 等 (2166)
基于 RS/GIS 的重庆缙云山自然保护区植被及碳储量密度空间分布研究 .....	..... 徐少君, 曾 波, 苏晓磊, 等 (2174)

模拟氮沉降增加对寒温带针叶林土壤 CO<sub>2</sub> 排放的初期影响 ..... 温都如娜,方华军,于贵瑞,等 (2185)

桂江流域附生硅藻群落特征及影响因素..... 邓培雁,雷远达,刘 威,等 (2196)

小浪底水库排沙对黄河鲤鱼的急性胁迫..... 孙麓垠,白音包力皋,牛翠娟,等 (2204)

上海池塘养殖环境成本——基于双边界二分式 CVM 法的实证研究 ..... 唐克勇,杨正勇,杨怀宇,等 (2212)

稻纵卷叶螟绒茧蜂对寄主的搜索行为 ..... 周 慧,张 扬,吴伟坚 (2223)

农林复合系统中灌木篱墙对异色瓢虫种群分布的影响..... 严 飞,周在豹,王 朔,等 (2230)

苹果脱乙酰几丁质发酵液诱导苹果叶片对斑点落叶病的早期抗性反应.....

..... 王荣娟,姚允聪,戚亚平,等 (2239)

专论与综述

气候变化影响下海岸带脆弱性评估研究进展..... 王 宁,张利权,袁 琳,等 (2248)

外来红树植物无瓣海桑引种及其生态影响 ..... 彭友贵,徐正春,刘敏超 (2259)

问题讨论

城市污泥生物好氧发酵对有机污染物的降解及其影响因素..... 余 杰,郑国砥,高 定,等 (2271)

4 种绿化树种盆栽土壤微生物对柴油污染响应及对 PAHs 的修复 ..... 闫文德,梁小翠,郑 威,等 (2279)

研究简报

云南会泽铅锌矿废弃矿渣堆常见植物内生真菌多样性..... 李东伟,徐红梅,梅 涛,等 (2288)

南方根结线虫对不同砧木嫁接番茄苗活性氧清除系统的影响 ..... 梁 朋,陈振德,罗庆熙 (2294)

期刊基本参数:CN 11-2031/Q \* 1981 \* m \* 16 \* 322 \* zh \* P \* ¥ 70.00 \* 1510 \* 37 \* 2012-04



**封面图说:** 站立的仓鼠——仓鼠为小型啮齿类动物,栖息于荒漠、荒漠草原等地带的洞穴之中。白天他们往往会躲在洞穴中睡觉和休息,以避开天敌的攻击,偶尔也会出来走动,站立起来警惕地四处张望。喜欢把食物藏在腮的两边,然后再走到安全的地方吐出来,由此得仓鼠之名。它们的门齿会不停的生长,所以它们的上下门齿必须不断啃食硬东西来磨牙,一方面避免门齿长得太长,妨碍咀嚼,一方面保持门牙的锐利。仓鼠以杂草种子、昆虫等为食。

**彩图提供:** 陈建伟教授 北京林业大学 E-mail: cites.chenjw@163.com



DOI: 10.5846/stxb201108301268

姜晶, 李亮, 李海鹏, 李非里. 蛋白核小球藻对 Pb(Ⅱ) 和 Cd(Ⅱ) 的生物吸附及其影响因素. 生态学报, 2012, 32(7): 1995-2003.

Jiang J, Li L, Li H P, Li F L. Biosorption of lead (Ⅱ) and cadmium (Ⅱ) from aqueous solution by *Chlorella pyrenoidsa* and its influential factors. Acta Ecologica Sinica, 2012, 32(7): 1995-2003.

## 蛋白核小球藻对 Pb(Ⅱ) 和 Cd(Ⅱ) 的生物吸附及其影响因素

姜 晶, 李 亮, 李海鹏, 李非里\*

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

**摘要:**藻类吸附作用影响重金属在水生生态系统中的迁移过程及其环境行为。同时,利用藻类吸附能力是修复重金属污染水体和重金属废水处理的一项清洁、廉价和高效的技术。测定了蛋白核小球藻对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的吸附和脱附动力学,表明吸附是快速表面过程,吸附 4 h 后基本达到平衡,不易脱附。研究了蛋白核小球藻对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的吸附热力学,绘制了吸附等温线,并用 Langmuir 模型进行拟合,相关系数  $R^2$  分别为 0.9906 和 0.9827,计算得到最大吸附量分别为 0.373 mmol Pb/g 和 0.249 mmol Cd/g。考察了 pH 值、离子强度和温度等环境因素对蛋白核小球藻吸附 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的影响。结果表明,蛋白核小球藻对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量在 pH 值 5.0—6.0 之间达到最大值,并随着溶液离子强度的增加而降低,随着溶液温度的升高而增加。温度的影响还表明,蛋白核小球藻对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的吸附是吸热过程。实验还考察了水体环境中普遍存在的溶解性有机质主要成分-富里酸的影响,表明富里酸会抑制蛋白核小球藻对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的吸附,重金属离子浓度较低时的抑制效果更明显,最大抑制率分别达到了 34.2% 和 34.9%。由于其对重金属的较高吸附量和吸附本身快速完成的特性,蛋白核小球藻有望成为较理想的生物吸附剂,在重金属污染水体的生物修复及废水处理中发挥重要作用。

**关键词:**生物吸附;蛋白核小球藻;铅离子;镉离子;富里酸

## Biosorption of lead (Ⅱ) and cadmium (Ⅱ) from aqueous solution by *Chlorella pyrenoidsa* and its influential factors

JIANG Jing, LI Liang, LI Haipeng, LI Feili\*

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** The remains of aquatic algae are widespread and constitute an important organic fraction in natural freshwater environments. Accordingly, their adsorption of heavy metals may influence or determine the environmental processes and behavior of the metals. Conversely, they may be developed into low cost biosorbents for the removal of heavy metals from water, thus serving as green adsorbents for industrial heavy metal wastewater treatment and remediation of metal polluted natural water bodies. This study investigated the adsorption of two toxic heavy metals that are of great concern, Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ), from water by the freshwater alga *Chlorella pyrenoidsa*. In addition, the factors that influence the adsorption were evaluated. To accomplish this, the alga was cultured for self-reproduction, after which the cells were collected and freeze-dried to obtain the biosorbent. Initial kinetic measurements showed that both Pb and Cd were rapidly adsorbed by the alga with equilibria acquired within 5 minutes to 4 hours, and that these metals resisted desorption. Accordingly, the adsorption of Pb and Cd was conducted using a range of solution concentrations by mixing for 4 hours while maintaining the pH at 5.0. After attaining equilibrium, both the solution phase and algal phase were analyzed for metal concentrations. The adsorption

**基金项目:**国家重点基础研究发展计划(973)项目(2009CB119006);浙江省教育厅项目(Y200908183)

**收稿日期:**2011-08-30; **修订日期:**2012-01-05

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: lifeili@zjut.edu.cn

isotherms obtained for both Pb and Cd followed a Langmuir shape, with the adsorption initially increasing rapidly and then approaching saturation with further increasing metal concentration. The alga significantly adsorbed both metals, apparently in response to an abundance of acidic functional groups such as  $\text{—COOH}$  and  $\text{—OH}$  on the algal cell walls that formed complexes with the metal ions. While both metals are divalent, Pb was comparatively more effectively adsorbed than Cd. This may have resulted from the difference in the metal radius caused by Pb being less hydrated and thus more strongly bound to the adsorption sites of the alga. By fitting adsorption data to the Langmuir equation, the obtained maximal adsorptions were 0.373 and 0.249 mmol/g for Pb and Cd, respectively. When 400 mg/L of dissolved fulvic acid was present in solution, the adsorption of both metals by the alga was inhibited by up to 34%. This was clearly caused by the competitive binding of metals with fulvic acid. The overall smaller inhibition by fulvic acid that was observed at higher metal concentrations likely resulted from the full occupation of fulvic acid binding sites by the metal ions. The effects of pH, ionic strength and temperature on the adsorption were determined by using a constant initial metal concentration while varying these factors. The adsorption of both metals increased as the pH increased from 2.0 to 5.0, reached the maximum value at pH 5.0—6.0, and then decreased as the pH increased further. This was due to the progressively increased dissociation of acidic functional groups of the alga with increasing pH in acidic solutions that facilitated the metal complexation but reduced the availability of metal ions via binding with increased  $\text{—OH}$  in neutral to weakly basic solutions. As the concentration of  $\text{NaNO}_3$  (ionic strength) increased to 0.15 mol/L, the adsorption of both metals decreased by up to 15% due to increasingly compressed double electric layers leading to charge neutralization and enhanced aggregation of algal particles. By increasing the temperature from 277 K to 323 K, the adsorption of both Pb and Cd by the alga increased, with the extent of the increase for the former metal being much higher than that for the latter. This enhancement of adsorption with temperature may have resulted from the surfacing of existing adsorption sites that were initially concealed and/or the creation of new adsorption sites by elevated temperature. The enhancement also indicated that the adsorption was endothermic. According to the Clausius\Clapeyron equation, the heat of adsorption was calculated to be in the range of 12194—21706 J/mol and 3398—9520 J/mol for Pb and Cd, respectively. In view of its high self-reproduction and thus wide availability, the alga *Chlorella pyrenoidsa* characterized by strong adsorption of heavy metals as well as resistance to desorption may be applied as an effective biosorbent for the remediation of metal-polluted natural water bodies and the treatment of metal-containing waters under proper manipulation of water pH and temperature.

**Key Words:** biosorption; *Chlorella pyrenoidsa*; lead (II); cadmium (II); fulvic acid

随着现代工业的发展和频繁的人类活动,生态环境中的重金属污染日趋严重。近年来“血铅”、“镉米”等事件的频发再次表明重金属污染物可以通过大气、水体或土壤等介质直接或间接地进入人体,使人类健康受到前所未有的威胁。因此积极开展重金属的污染行为研究及其防治工作已经成为当前我国政府工作的重点。通过重金属污染生态学研究,已对重金属污染的治理发展了物理、化学和生物方法<sup>[1]</sup>。相比于物理和化学法,利用廉价的生物材料对重金属进行吸附处理的生物吸附法,以其经济性和环保性的双重优势而暂露头角<sup>[2]</sup>。该方法具有吸附剂易得、吸附量高、吸附速度快等优点,适宜较低浓度(<100 mg/L)重金属污水的处理或受污染天然水体的修复<sup>[3-5]</sup>。生物吸附剂之一的藻类,具有很强的吸附重金属能力,同时又是水生生态系统中的重要组成成分,受到环境工作者的青睐。目前,利用藻类修复重金属污染的水体已逐渐成为水体污染治理的热点。

藻类的吸附能力来自其细胞壁及一些胞外产物中富含的多糖、蛋白质和糖醛酸等聚复合体所提供的大量能够与金属离子结合的官能团(如羧基、羟基、氨基等)<sup>[6]</sup>。Murphy 等比较了大型红、绿、褐藻对铜离子的吸附作用,得出大型褐藻对铜离子的吸附效果最好,最大吸附量能够达到 0.35 mmol/g<sup>[7]</sup>。生物吸附剂的活体和死体在吸附性能上也存在很大差异。在多数情况下,死藻由于细胞壁的破碎使得更多的细胞表面官能团被暴

露,其吸附效率往往高于活藻<sup>[8]</sup>。Chojnacka 等考察了不同处理条件下蓝藻 *Spirulina* sp. 对  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附情况,显示冻干处理后的藻细胞吸附效果最好<sup>[9]</sup>。然而,目前关于淡水中绿藻对重金属的稳定化研究还较为鲜见。吴海锁等<sup>[10]</sup>研究了小球藻对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附情况及其影响因素,但未进行吸附动力学等机理方面的分析和探讨。

蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidsa*)属于绿藻门,色球藻目,小球藻属,是常用的标准实验藻种,其对重金属的半效应浓度( $EC_{50}$ )常用来衡量重金属的毒性<sup>[11]</sup>。而在众多重金属中,铅和镉是以毒性大、污染面广而备受关注的两种重金属,环境中极低浓度的 Pb 和 Cd 都会威胁到人体健康<sup>[12-13]</sup>。因此,本实验以  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  为对象,研究了干燥的蛋白核小球藻对 Pb 和 Cd 的吸附行为及环境因素(pH、离子强度、温度以及富里酸)的影响,得到了蛋白核小球藻对两种重金属的吸附效果及主要环境因素对吸附的影响规律,为更好地了解重金属在生态系统中的迁移及其对生物体的毒性提供科学的理论参考,同时为淡水藻类修复重金属污染和在生态修复中的应用提供一种可供选择的生物材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

蛋白核小球藻购自中国科学院武汉水生生物研究所淡水藻种库。在无菌条件下,将蛋白核小球藻接种于 Se 培养基中<sup>[11]</sup>,于 25 ℃、光照强度 8250 lx、光暗比 12 h:12 h 的人工气候箱中培养。培养后离心收集藻细胞,真空冷冻干燥得到深绿色的藻细胞颗粒,作为吸附剂。

富里酸(Fulvic acid,FA)的提取:取 100 g 土壤,加入 1 L 的 1 mol/L 的 NaOH 溶液,混合振荡,离心收集上层液,用 6 mol/L 的 HCl 溶液逐滴加入到上层液体中,调节 pH 值至 1—2。将酸化后的上层液体离心分离,得到富里酸(FA)溶液,真空冷冻干燥得到富里酸(FA)固体,备用。

重金属溶液的配制:称取一定量的分析纯硝酸铅和氯化镉,溶解于去离子水中,配置成 1000 mg/L(8.90 mmol  $\text{Cd}^{2+}$ /L 和 4.83 mmol  $\text{Pb}^{2+}$ /L)的储备液,根据实验需要将储备液进行稀释,得到不同浓度的重金属溶液。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 吸附动力学和脱附试验

称取(0.02±0.002) g 小球藻于 50 mL 塑料离心管中,加入浓度分别为 0.328 mmol/L 和 1.228 mmol/L 的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  溶液 30 mL,调节 pH 值至 5.0,加盖。在 25 ℃、转速 150 rpm 条件下吸附。于不同的吸附时间点取样,经 4000 rpm 离心 10 min,收集上清液。将得到的藻细胞用  $\text{HNO}_3$ -HF 混合酸进行微波消解。消解液在电热板上蒸发至近干,加入 0.5 mL 浓硝酸,再蒸发至近干(以赶尽 HF 酸),再加入 0.5 mL 浓硝酸,定容至 25 mL。用原子吸收光谱仪(PE 公司 AA800)测定上清液和藻细胞消解液中的金属浓度。绘制吸附动力学曲线。

另备相同的吸附样品,于不同的吸附时间点测定溶液中金属离子的浓度,直至吸附达到平衡。之后弃去上层吸附液,收集藻细胞,去离子水洗去藻表面残留金属,藻细胞重新悬浮于 pH 值=5.0 的去离子水中,在不同的时间点取样,测定溶液中金属离子的浓度,绘制脱附动力学曲线。

#### 1.2.2 吸附试验

将金属储备液逐级稀释成不同浓度的溶液,分别为 0.000、0.044、0.090、0.018、0.356、0.534、0.712、0.890 mmol  $\text{Cd}^{2+}$ /L 和 0.000、0.048、0.121、0.241、0.483、0.724、0.965、1.207 mmol  $\text{Pb}^{2+}$ /L,分别在 0.044、0.356、0.890 mmol  $\text{Cd}^{2+}$ /L 和 0.048、0.724、1.207 mmol  $\text{Pb}^{2+}$ /L 等 6 个浓度处设置 3 个平行样,考察实验数据的稳定性。研究富里酸对吸附的影响时,金属溶液中添加 400mg/L 的富里酸。称取(0.02±0.002) g 小球藻于 50 mL 塑料离心管中,加入上述金属溶液 30 mL,调节 pH 值至 5.0,加盖。在 25 ℃、转速 150 r/min 条件下吸附 4 h(吸附动力学结果显示吸附在 4 h 内基本达到平衡)。测定上清液和藻细胞消解液中的金属浓度。

### 1.3 数据处理与分析

通过对选取的 6 个不同浓度的点做平行样分析,计算结果的相对标准偏差,判断实验数据的离散程度,为实验结果的可信度提供依据。

小球藻对金属的吸附量计算公式为:

$$q = \frac{C_i \times V}{m \times M}$$

式中,  $q$  为吸附量 (mmol/g);  $C_i$  为吸附完成后收集的藻消解液中的金属浓度 (mg/L);  $V$  为定容的体积 (L);  $m$  为小球藻的干重 (g);  $M$  为金属的摩尔质量 (g/mol)。

平衡浓度为  $C_e$  时金属的吸附平衡常数的计算公式为:

$$K = \frac{Q}{C_e}$$

式中,  $K$  为吸附平衡常数 (L/g);  $Q$  为平衡吸附量 (mmol/g);  $C_e$  为平衡浓度 (mmol/L)。

富里酸对小球藻吸附重金属的抑制率的计算公式为:

$$R(\%) = \frac{Q_0 - Q_f}{Q_0} \times 100$$

式中,  $R$  为抑制率;  $Q_0$  为未添加富里酸时小球藻对重金属的吸附量 (mmol/g);  $Q_f$  为添加富里酸后小球藻对重金属的吸附量 (mmol/g)。

实验数据运用 Excel 软件进行处理, 采用 Langmuir 吸附等温式在 SigmaPlot 软件中对吸附热力学数据进行拟合, 其它数据结果运用 Excel 软件绘图后进行后续分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附动力学和脱附动力学

研究了重金属吸附动力学和脱附动力学过程, 结果分别如图 1 所示。

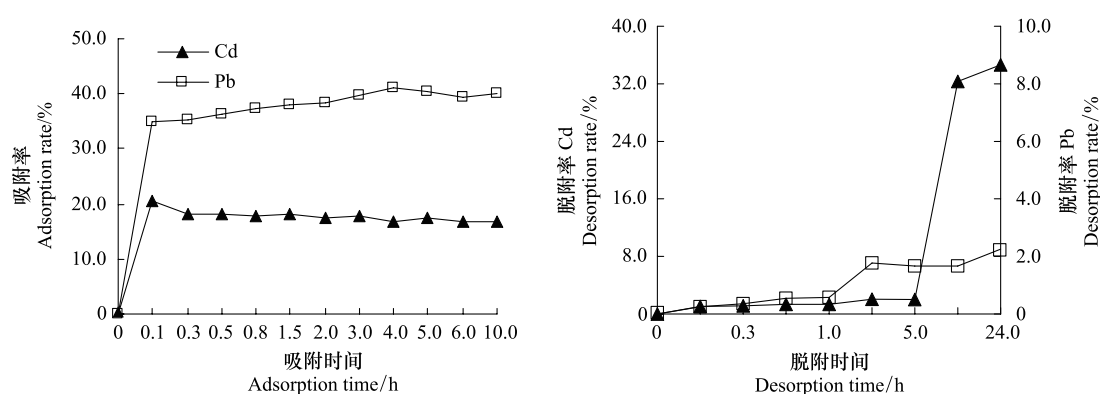


图 1  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附和脱附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption and desorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  as a function of contact time

从吸附动力学曲线可以看出, 蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附于 4 h 内基本达到平衡; 在 5 min 时, 蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  吸附量达到 8 h 吸附量的 88%, 对  $Cd^{2+}$  吸附量甚至超过了 8 h 吸附量。这表明小球藻吸附  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  离子的过程均为快速吸附过程, 该结果与吴海锁的研究结果相一致<sup>[10]</sup>。小球藻对 Cd 的吸附量在 5 min 后有略微降低的趋势, 表明蛋白核小球藻对 Cd 的吸附并不牢固。

观察了 24 h 的脱附实验, 结果显示蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  的吸附达到平衡后, 4—24 h 间的脱附率仅由 1.77% 增加到 2.26%; 而对于  $Cd^{2+}$ , 6 h 时的脱附率仅为 2.01%, 但 24 h 时脱附率达到了 34.6%。两种金属脱附的差异同样说明了  $Pb^{2+}$  与小球藻的结合比  $Cd^{2+}$  更加稳定。

### 2.2 吸附试验

对选取的 6 个浓度 (0.044、0.356、0.890 mmol  $Cd^{2+}$ /L 和 0.048、0.724、1.207 mmol  $Pb^{2+}$ /L) 做平行样分析, 得到的相对标准偏差分别为: 4.81%、3.77%、4.36% 和 4.99%、2.65%、4.15%, 均小于 5.00%, 说明实验的结果离散程度小, 数据可靠。



试验研究了不同金属离子添加量对蛋白核小球藻吸附的影响,得到吸附量  $q$  对平衡浓度  $C_e$  的变化曲线,结果如图 2 所示。可以看出,蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  的吸附能力优于  $Cd^{2+}$ 。

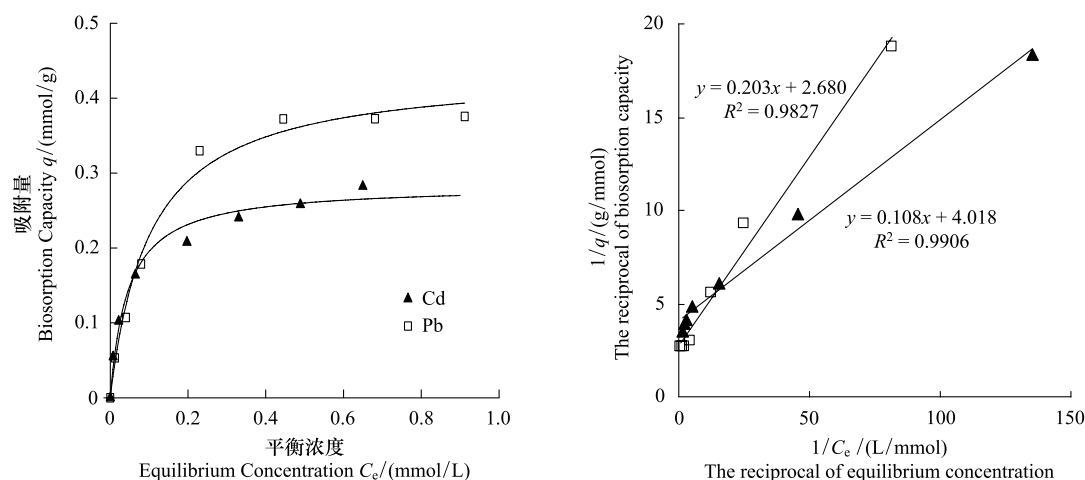


图 2 小球藻对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on *Chlorella pyrenoidsa*

将上述结果用 Langmuir 方程拟合,方程为:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} \quad (1)$$

式中,  $q$  为小球藻吸附重金属的量, mmol/g;  $C_e$  为金属离子的平衡浓度, mmol/L;  $q_{\max}$  为最大吸附量;  $K_L$  为 Langmuir 吸附常数。以  $1/q$  和  $1/C_e$  分别为纵、横坐标作图,得图 2 中的两条直线。蛋白核小球藻对 Pb 和 Cd 的吸附等温线拟合方程分别为公式 2 和公式 3。

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{0.373} + \frac{1}{4.92 \times C_e} \quad (2)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{0.249} + \frac{1}{9.26 \times C_e} \quad (3)$$

根据 Langmuir 吸附等温式,得到蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的最大吸附量  $q_{\max}$  分别为 0.373 mmol/g (77.3mg/g) 和 0.249 mmol/g (28.0mg/g)。该结果与文献报道的相近,如 Sari A. 等报道绿藻 (*Ulva lactuca*) 对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附量分别为 0.167 mmol/g 和 0.260 mmol/g; Schmitt D. 等报道了海藻 (*Cyclotella* sp.) 对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附量分别为 0.18 mmol/g 和 0.20 mmol/g<sup>[14-15]</sup>。由图 2 中也不难看出,蛋白核小球藻对金属元素的最大吸附量是:  $Pb^{2+} > Cd^{2+}$ 。该现象以及上述文献结果与目前普遍认可的生物配位体模型的结论似乎并不一致。生物配位体模型认为金属离子通过与死亡藻体细胞壁上的官能团发生了反应而被吸附<sup>[16]</sup>,或者可以理解为藻体表面的吸附位点与金属离子间的作用。那么,相同质量的蛋白核小球藻所提供的吸附位点是相同的,其所吸附的带相同电荷的金属的摩尔数应该是相近的<sup>[17]</sup>,即蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附量应该是相近的。对此,Haug A. 等的解释是,金属离子半径越大,越有利于与距离较远的功能基团络合位点相结合<sup>[18]</sup>。Pb 的离子半径为 0.133 nm,大于 Cd 的 0.109 nm。另一个解释是,尽管  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的价态是一样的,但由于两者的离子半径不同,具有较大离子半径的  $Pb^{2+}$  具有较小的水化半径,更能与蛋白核小球藻中的络合位点有效结合,从而被蛋白核小球藻有效吸附。另外,从两种金属的电子轨道分布分析配合物的稳定性差异同样可以解释两者吸附量的不同。Pb 和 Cd 的外围电子构型分别为  $6s^2 6p^2$  和  $4d^{10} 5s^2$ ,化学性质上,  $Cd^{2+}$  属于软酸,其正电荷低、体积大、易被氧化和变形,而且含有易激发的  $d$  电子;  $Pb^{2+}$  的软硬度介于软酸和硬酸之间。小球藻表面能够与重金属产生配合作用的基团主要有羧基、羟基和氨基等,这些基团在软硬酸碱分类中均属于硬碱。根据软硬酸碱原则<sup>[19]</sup>,属于软酸的  $Cd^{2+}$  与硬碱形成配合物的稳定性较  $Pb^{2+}$  与硬碱形成的配合物的



稳定性差,从而导致了小球藻对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量小于  $\text{Pb}^{2+}$ 。最后,两者的吸附差异可能还与它们的形态分布差异有关。运用 MINTEQ 软件计算了在  $\text{pH}$  值=5.0、各吸附平衡浓度时 Pb 和 Cd 的形态分布。结果表明,除了  $\text{Pb}^{2+}$  离子外,Pb 的形态还有  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{PbOH}^+$ 、 $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$  等,这些形态在小球藻上的吸附很弱, $\text{Pb}^{2+}$  形态占总 Pb 的 97.7%—99.7%。同样地,Cd 除了包括  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{CdOH}^+$  等弱吸附形态外, $\text{Cd}^{2+}$  形态占总 Cd 的 91.0%—99.8%。因此,在  $\text{pH}$  值=5.0 时,Pb 比 Cd 更多地以可吸附形态(即生物有效性更高)的自由离子存在,这同样支持了小球藻对 Pb 的吸附大于 Cd 的结果。

2.3 pH 值对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  吸附的影响

取  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度分别为 0.121 mmol/L 和 0.356 mmol/L,用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节  $\text{pH}$  值至 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0,保持其他条件不变进行吸附试验。以吸附平衡常数( $K$ )对  $\text{pH}$  值作图,结果如图 3 所示。

在重金属的生物吸附过程中, $\text{pH}$  值是一个重要的影响因素<sup>[20-21]</sup>。由图可以看出,酸性条件下,蛋白核小球藻对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量随着  $\text{pH}$  值的增加而增加,并在  $\text{pH}$  值 5.0—6.0 之间达到最大值;当  $\text{pH}$  值大于 6.0 时,即近中性时,两种金属的吸附量随  $\text{pH}$  值的升高而下降。 $\text{pH}$  值对重金属吸附的影响是其对吸附质和吸附剂两方面共同作用的结果。在较强酸性条件下,作为吸附剂的藻细胞表面官能团(羟基、羧基等)未发生解离,吸附位点被  $\text{H}^+$  占据,阻碍了金属离子与藻细胞的结合。虽然在此  $\text{pH}$  值条件下,金属离子多以自由离子的形式存在,但是  $\text{H}^+$  的作用此时占主导地位,所以导致在低  $\text{pH}$  值时,随着酸性的增加, $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量急剧下降。在近中性  $\text{pH}$  值( $6.0 < \text{pH} < 7.0$ )时, $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量随  $\text{pH}$  值的升高而下降,而且  $\text{Pb}^{2+}$  吸附量的下降趋势明显大于  $\text{Cd}^{2+}$ 。根据 MINTEQ 软件计算的两种金属离子在不同  $\text{pH}$  值条件下自由离子所占比例(结果如表 1 所示),可以发现,当溶液  $\text{pH}$  值由 6.0 增加至 7.0 时,金属铅的自由离子形态所占比例明显地从 97.364% 下降为 80.462%,而金属镉的自由离子形态所占比例从 94.567% 变为 94.509%,基本维持不变。由于自由金属离子被认为是生物有效性最高,最容易被吸附的金属形态,所以随  $\text{pH}$  值的升高, $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量下降趋势较  $\text{Cd}^{2+}$  更为明显。 $\text{Cd}^{2+}$  吸附量的下降可能是由于溶液中  $\text{OH}^-$  的增加,包围了金属离子,使其不易在藻上吸附。对于两种金属的吸附量在  $\text{pH}$  值 5.0—6.0 之间达到最大值,应该是由藻细胞表面官能团解离导致金属离子与基团作用的增加和自由态离子所占比例下降导致吸附量下降两者共同作用的结果。

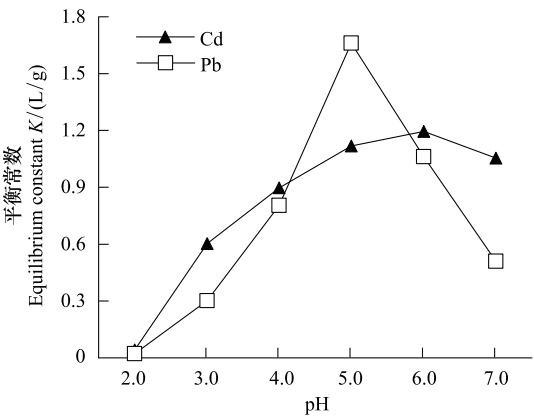


图 3 pH 对小球藻吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的影响  
Fig. 3 Effect of pH on the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on *Chlorella pyrenoidsa*

表 1 不同  $\text{pH}$  值条件下  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  占总金属浓度的百分比  
Table 1 Percent of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in total metal concentration at different pH

$\text{M}^{2+}$	$\text{pH}$					
	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
$\text{Pb}^{2+}/\%$	99.742	99.686	99.652	99.438	97.364	80.462
$\text{Cd}^{2+}/\%$	95.479	94.728	94.590	94.574	94.567	94.509

2.4 离子强度对吸附的影响

选择金属离子溶液的浓度分别为 0.596  $\text{Cd}^{2+}$  mmol/L 和 0.878  $\text{Pb}^{2+}$  mmol/L,添加浓度分别为 0.00、0.03、0.06、0.09、0.12、0.15 mol/L 的  $\text{NaNO}_3$  溶液,进行吸附试验,得到小球藻对两种金属的吸附反应平衡常数( $K$ )随  $\text{NaNO}_3$  浓度的变化曲线,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,在 0—0.15 mol/L 的  $\text{NaNO}_3$  浓度范围内,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量均随着溶液中  $\text{NaNO}_3$  浓度的升高而呈下降趋势。离子强度对蛋白核小球藻吸附重金属的影响表明:静电作用在蛋白核小球藻吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  过程中具有重要的地位<sup>[22]</sup>。吸附量随离子强度的增加而降低的原因可能有两个方面。其一,藻细胞的悬浮液可看成是胶体溶液,在吸附过程中,带负电荷的藻细胞就是胶核,在其外围形成了正电荷 ( $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$ ) 的扩散双电层。当增加  $\text{Na}^+$  浓度时,双电层被压缩,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  与藻细胞间的静电作用被削弱,继续增加离子强度,  $\text{Na}^+$  包围了藻体表面带相反电荷的吸附点位,甚至中和了部分吸附点位的电荷,从而导致吸附量下降。其二,根据 Dorobantu 提出的胶体稳定性理论—DLVO 理论<sup>[23]</sup>,带电荷的粒子之所以可以稳定存在是因为在其外部有扩散双电层存在,并使之互相排斥。因此当溶液离子强度增加时,粒子(藻体)表面的电荷被中和,使得粒子间的静电斥力下降甚至消失,从而使得原本分散的粒子(藻体)出现团聚现象,原先暴露并与金属离子结合的位点减少,这可能是导致吸附量下降的另一个原因。

## 2.5 温度对吸附的影响

分别在温度为 277、288、298、313、323 K,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的添加浓度分别为 0.676 mmol/L 和 0.534 mmol/L, 其他条件不变的情况下,进行吸附试验,得到了各温度下的平衡常数 ( $K$ ) 对温度 ( $T$ ) 的变化曲线(图 5)。

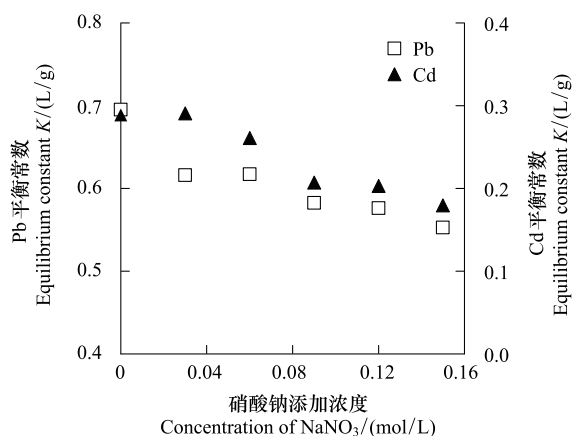


图 4 离子强度对小球藻吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的影响

Fig. 4 Effect of ionic strength on the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on *Chlorella pyrenoidosa*

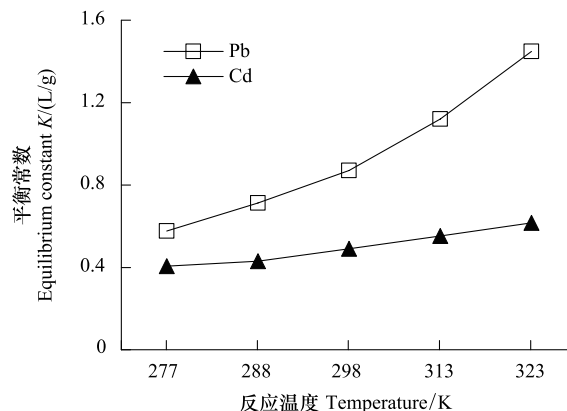


图 5 温度对小球藻吸附  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on *Chlorella pyrenoidosa*

温度作为一个重要的环境因素,是运用生物吸附剂进行污染修复过程中需要考虑的因素<sup>[24-25]</sup>。由图可以看出,在 277—323 K 的温度范围内,两种金属吸附平衡常数  $K$  随着温度的升高而增加。根据 Clausius-Clapeyron 方程:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4)$$

可以确定吸附平衡常数  $K$  和反应焓变  $\Delta H$  之间的关系。当考虑温度在一个有限的范围内变化时,  $\Delta H$  可以认为是一个常数,通过积分,上式可以转变为:

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (5)$$

根据公式 5 可计算出相邻两个温度之间的反应焓变  $\Delta H$ , 结果见表 2。

从表 2 可以看出,蛋白核小球藻对两种金属的吸附焓变  $\Delta H$  均大于零,根据 Clausius-Clapeyron 方程的判定方法,  $\Delta H > 0$ , 说明反应是一个吸热过程,这与通常所认为的金属阳离子与生物配体上的羧基等配位基团形成配合物是个吸热的过程相符合。同时,我们也可以发现随着温度的增加,吸附反应的反应焓变也相应增加,说明温度越高,吸附反应对温度的敏感性越强,吸附量增加的趋势越明显,这可能是由于温度的升高增加了蛋

白核小球藻细胞表面的活性位点的数量,从而使得吸附量不断上升。至于上升趋势的不同,可能与活性位点增加的速率有关<sup>[22, 26]</sup>。

## 2.6 富里酸对小球藻吸附 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的影响

添加的富里酸(FA)浓度为 400 mg/L,进行吸附试验,考察富里酸对小球藻吸附金属离子的影响。吸附的抑制率随金属初始添加浓度的变化如图 6 所示。

富里酸为溶解性有机质的主要成分,在环境水体中普遍存在,含有大量的羧基和酚羟基,这些官能团能够与重金属形成络合物,影响重金属在吸附剂上的吸附<sup>[27]</sup>。由图 6 可以看出,富里酸对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  吸附的抑制在金属离子浓度较低时达到最大,最大抑制率分别为 34.2% 和 34.9%。此后随着重金属添加浓度的增加,富里酸的抑制率逐渐降低,在实验最高添加浓度时,抑制率仅分别为 3.93% 和 8.79%。可能原因是,在低浓度金属存在下,添加的富里酸官能团与金属络合尚未完全,所以随着金属离子浓度的增加,富里酸络合的金属量也逐渐增加,导致抑制率逐渐增加。当富里酸络合饱和后,添加的重金属完全被藻细胞吸附,吸附量随金属浓度的升高而增加,从而导致抑制率在高浓度金属添加量时呈现下降的趋势。

## 3 结论

基于蛋白核小球藻对 Pb 和 Cd 的吸附能力,本研究表明,小球藻不仅能够作为一种潜在的生物吸附剂对重金属污染水体进行生物修复,同时天然水体中死亡的藻体,能够吸附水体中的重金属,对重金属在水生生态环境中的迁移产生一定的影响。本实验的结果有助于我们更好地评价重金属在水环境中的生态效应,同时为藻类生物吸附剂在水处理中的应用积累基础资料。主要结论如下:

(1) 蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 吸附模型,经拟合得到的最大吸附量分别为 0.373  $Pb^{2+}$  mmol/g 和 0.249  $Cd^{2+}$  mmol/g。蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附量在 pH 值 5.0 和 6.0 之间达到最大;随溶液中离子强度( $NaNO_3$  的浓度)的增加而降低;随温度的升高而升高,表明吸附反应是一个吸热过程,且  $Pb^{2+}$  吸附量随温度的增加比  $Cd^{2+}$  更明显。富里酸可降低  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  在蛋白核小球藻上的吸附,在低金属浓度时抑制效果更强,最大抑制率分别达到了 34.2% 和 34.9%。

(2) 吸附动力学和脱附实验表明,蛋白核小球藻对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附于 4 h 内基本达到平衡,是一个快速吸附过程。 $Pb^{2+}$  吸附完成后相当稳定,在清水中基本不脱附, $Cd^{2+}$  则在一个相对稳定期后出现较大量的脱附。

(3) 本研究结果为蛋白核小球藻在重金属污染修复中的作用和应用提供理论参考。首先,蛋白核小球藻较适合于弱酸性、低盐度的重金属污染水体的修复;其次,对于温度较高的废水,蛋白核小球藻的修复效果更佳。溶解性有机质含量较高的污染水体不适合用蛋白核小球藻进行污染修复。

## References:

- [1] Wang H B, Shu W S, Lan C Y. Ecology for heavy metal pollution: recent advances and future prospects. Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(3): 596-605.

表 2 温度对吸附反应平衡常数( $K$ )及反应焓变  $\Delta H$  变化的影响

Table 2 Influence of temperature on the alteration of equilibrium constant ( $K$ ) and enthalpy ( $\Delta H$ )

温度 Temperature/K	Pb		Cd	
	$K$ /(L/g)	$\Delta H$ /(J/mol)	$K$ /(L/g)	$\Delta H$ /(J/mol)
277	0.58	12194	0.41	3398
288	0.71	14501	0.43	9520
298	0.87	13059	0.49	6060
313	1.12	21706	0.55	9305
323	1.45		0.62	

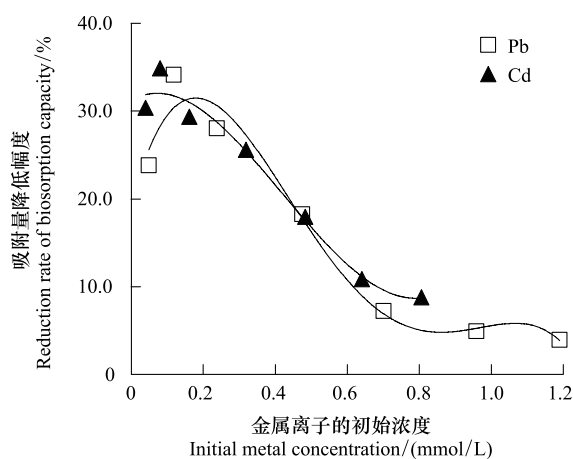


图 6 富里酸对小球藻吸附  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的抑制率

Fig. 6 Inhibition rate of fulvic acid on the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on *Chlorella pyrenoidosa*

- [ 2 ] Cai Z P, Duan S S. Microalgal biosorption on the heavy metals in polluted waters. *Ecological Science*, 2008, 27( 6 ): 499-505.
- [ 3 ] Li G X, Yan C Z, Xue P Y, Li Q Z. Effect of competitive interference on the biosorption of lead( II ) by *Hydrilla verticillata*. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2011, 32( 3 ): 766-772.
- [ 4 ] Uzun H, Aksakal O, Yildiz E. Copper( II ) and zinc( II ) biosorption on *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161( 2/3 ): 1040-1045.
- [ 5 ] Wang X S, Li Z Z, Sun C. Removal of Cr( VI ) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: marine macroalgae and agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153( 3 ): 1176-1184.
- [ 6 ] Gardea-Torresdey J L, Becker-Hapak M K, Hosea J M, Darnall D W. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environmental Science and Technology*, 1990, 24( 9 ): 1372-1378.
- [ 7 ] Murphy V, Hughes H, McLoughlin P. Cu( II ) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. *Water Research*, 2007, 41( 4 ): 731-740.
- [ 8 ] Chen S J, Zheng W J, Yang F. Study advances on heavy metals bio-adsorbed by *Cyanobacteria*. *Marine Environmental Science*, 2006, 25( 4 ): 103-106.
- [ 9 ] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H. Biosorption of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 2005, 59( 1 ): 75-84.
- [ 10 ] Wu H S, Zhang H L, Zhang A X, Wang L S, Wang L J. Biosorption of heavy metals by *Chlorella*. *Environmental Chemistry*, 2004, 23( 2 ): 173-177.
- [ 11 ] Yuan J, Liu S S, Wang L J, Shao Y M. Optimization of microplate toxicity analysis method based on *Chlorella pyrenoidosa*. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24( 5 ): 553-558.
- [ 12 ] Li Y H, Wang S G, Luan Z K, Ding J, Xu C L, Wu D H. Adsorption of cadmium( II ) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon*, 2003, 41( 5 ): 1057-1062.
- [ 13 ] Martins B L, Cruz C V C, Luna A S, Henriques C A. Sorption and desorption of  $\text{Pb}^{2+}$  ions by dead *Sargassum* sp. biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 27( 3 ): 310-314.
- [ 14 ] Sari A, Tuzen M. Biosorption of Pb( II ) and Cd( II ) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152( 1 ): 302-308.
- [ 15 ] Schmitt D, Müller A, Csögör Z, Frimmel F H, Posten C. The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth. *Water Research*, 2001, 35( 3 ): 779-785.
- [ 16 ] Mehta S K, Tripathi B N, Gaur J P. Influence of pH, temperature, culture age and cations on adsorption and uptake of Ni by *Chlorella vulgaris*. *European Journal of Protistology*, 2000, 36( 4 ): 443-450.
- [ 17 ] Di Toro D M, Allen H E, Bergman H L, Meyer J S, Paquin P R, Santore R C. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20( 10 ): 2383-2396.
- [ 18 ] Haug A. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chemical Scandinavica*, 1961, 15: 1794-1795.
- [ 19 ] Ci Y X, Zhou T Z. Coordination Compound in Analytical Chemistry. Beijing: Peking University Press, 1986: 80-86.
- [ 20 ] Qi B C, Aldrich C. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. *Bioresource Technology*, 2008, 99( 13 ): 5595-5601.
- [ 21 ] Matheickal J T, Yu Q M. Biosorption of lead( II ) and copper( II ) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology*, 1999, 69( 3 ): 223-229.
- [ 22 ] Vilar V J P, Botelho C M S, Boaventura R A R. Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. *Process Biochemistry*, 2005, 40( 10 ): 3267-3275.
- [ 23 ] Dorobantu L S, Bhattacharjee S, Foght J M, Gray M R. Analysis of force interactions between AFM tips and hydrophobic bacteria using DLVO theory. *Langmuir*, 2009, 25( 12 ): 6968-6976.
- [ 24 ] Peng K J, Gao L, You W X, Shen Z G. Influence of temperature, pH value and salinity on cadmium( II ) and lead( II ) adsorption by *Potamogeton pectinatus*. *Ecology and Environment*, 2008, 17( 1 ): 16-22.
- [ 25 ] Fritioff Å, Kautsky L, Greger M. Influence of temperature and salinity on heavy metal uptake by submersed plants. *Environmental Pollution*, 2005, 133( 2 ): 265-274.
- [ 26 ] Al-Ashed S, Duvnjak Z. Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus Carbonarius*. *Biotechnology Progress*, 1995, 11( 6 ): 638-642.
- [ 27 ] Christl I, Metzger A, Heidmann I, Kretschmar R. Effect of Humic and Fulvic Acid concentrations and ionic strength on copper and lead binding. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39( 14 ): 5319-5326.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 王宏斌, 束文圣, 蓝崇钰. 重金属污染生态学研究现状与展望. *生态学报*, 2005, 25( 3 ): 596-605.
- [ 2 ] 蔡卓平, 段舜山. 微藻对污水中重金属的生物吸附. *生态科学*, 2008, 27( 6 ): 499-505.
- [ 3 ] 李国新, 颜昌雷, 薛培英, 李庆召. 竞争干扰对轮叶黑藻吸附 Pb( II ) 的影响. *环境科学*, 2011, 32( 3 ): 766-772.
- [ 8 ] 陈思嘉, 郑文杰, 杨芳. 蓝藻对重金属的生物吸附研究进展. *海洋环境科学*, 2006, 25( 4 ): 103-106.
- [ 10 ] 吴海锁, 张洪玲, 张爱茜, 王连生, 王连军. 小球藻吸附重金属离子的试验研究. *环境化学*, 2004, 23( 2 ): 173-177.
- [ 11 ] 袁静, 刘树深, 王丽娟, 邵玉敏. 蛋白核小球藻 (*Chlorella pyrenoidosa*) 微板毒性分析方法优化. *环境科学研究*, 2011, 24( 5 ): 553-558.
- [ 19 ] 慈云详, 周天泽. 分析化学中的配位化合物. 北京: 北京大学出版社, 1986: 80-86.
- [ 24 ] 彭克俭, 高璐, 游武欣, 沈振国. 温度、pH 值及盐度对龙须眼子菜吸附镉、铅的影响. *生态环境*, 2008, 17( 1 ): 16-22.



# ACTA ECOLOGICA SINICA Vol. 32, No. 7 April, 2012 (Semimonthly)

## CONTENTS

Theoretical framework and key techniques of urban ecological landscape research .....	SUN Ranhao, XU Zhongliang, CHEN Liding, et al (1979)
Response of sinapate esters in <i>Arabidopsis thaliana</i> to UV-B radiation .....	LI Min, WANG Yin, MU Xiaofei, et al (1987)
Biosorption of lead ( II ) and cadmium ( II ) from aqueous solution by <i>Chlorella pyrenoidsa</i> and its influential factors .....	JIANG Jing, LI Liang, LI Haipeng, et al (1995)
Response of pear jujube trees on fruit development period to different soil water potential levels .....	HAN Lixin, WANG Youke, ZHANG Linlin (2004)
An approach for analyzing resources metabolism of industrial ecosystems .....	SHI Xiaoqing, YANG Jianxin, WANG Rusong, et al (2012)
Establishment of environmental sustainability assessment indicators based on material flow and ecological footprint model in Tongling City of Anhui Province .....	ZHAO Huihui, WANG Yuan, GU Xueming, et al (2025)
Health status evaluation of the farmland supply function at county level in Hebei Province .....	BAI Linhong, WANG Wei, ZHANG Yu (2033)
Inhibition effects and mechanisms of the endophytic fungus <i>Chaetomium globosum</i> L18 from <i>Curcuma wenyujin</i> .....	WANG Yanhong, WU Xiaomin, ZHU Yanping, et al (2040)
Water use of walnut-wheat intercropping system based on stable carbon isotope technique in the low hilly area of North China .....	HE Chunxia, MENG Ping, ZHANG Jinsong, et al (2047)
Spatial heterogeneity of soil microbial biomass carbon, nitrogen, and phosphorus in sloping farmland in a karst region on the Yunnan-Guizhou Plateau .....	ZHANG Liqing, PENG Wanxia, SONG Tongqing, et al (2056)
Relationship among rice root aerenchyma, root radial oxygen loss and rhizosphere nitrification .....	LI Yilin (2066)
Effects of <i>Eriosoma lanigerum</i> (Hausmann) on physiological indices of different apple cultivars .....	WANG Xicun, YU Yi, ZHOU Hongxu, et al (2075)
Effects of P-efficient transgenic soybean on rhizosphere microbial community .....	JIN Lingbo, ZHOU Feng, YAO Juan, et al (2082)
Detecting major phenological stages of rice using MODIS-EVI data and Symlet11 wavelet in Northeast China .....	XU Yanyan, ZHANG Jiahua, YANG Limin (2091)
Cropping system optimization based on the comparative analysis of precipitation utilization in Sichuan Province .....	WANG Mingtian, QU Huihui, YANG Xiaoguang, et al (2099)
The impacts of global climatic change on chilling damage distributions of maize in Northeast China .....	GAO Xiaorong, WANG Chunyi, ZHANG Jiquan (2110)
Effect of fertilization on ammonia volatilization from paddy fields in Chao Lake Basin .....	ZHU Xiaohong, MA Zhongwen, MA Youhua, et al (2119)
Effects of arbuscular mycorrhizal fungus on net ion fluxes in the roots of trifoliate orange ( <i>Poncirus trifoliata</i> ) and mineral nutrition in seedlings under zinc contamination .....	XIAO Jiaxin, YANG Hui, ZHANG Shaoling (2127)
The effect of red:far red ratio on the stomata characters and stomata conductance of <i>Chrysanthemum</i> leaves .....	YANG Zaiqiang, ZHANG Jing, JIANG Xiaodong, et al (2135)
Dynamic characteristics of litterfall and nutrient return of four typical forests along the altitudinal gradients in Mt. Shennongjia, China .....	LIU Lei, SHEN Guozhen, CHEN Fangqing, et al (2142)
Aboveground litter contribution to soil respiration in a black locust plantation in the Loess Plateau .....	ZHOU Xiaogang, GUO Shenli, CHE Shengguo, et al (2150)
Life history and spatial distribution of a <i>Taiwania flousiana</i> population in Leigong Mountain, Guizhou Province, China .....	CHEN Zhiyang, YANG Ning, YAO Xianming, et al (2158)
The feasibility of using LAS measurements of the turbulence structure parameters of temperature above a forest canopy .....	ZHENG Ning, ZHANG Jinsong, MENG Ping, et al (2166)
Spatial distribution of vegetation and carbon density in Jinyun Mountain Nature Reserve based on RS/GIS .....	XU Shaojun, ZENG Bo, SU Xiaolei, et al (2174)
Early nitrogen deposition effects on CO <sub>2</sub> efflux from a cold-temperate coniferous forest soil .....	WENDU Runa, FANG Huajun, YU Guirui, et al (2185)
Epilithic diatom assemblages distribution in Gui River basin, in relation to chemical and physiographical factors .....	DENG Peiyan, LEI Yuanda, LIU Wei, et al (2196)
Acute stress caused by sand discharging on Yellow River Carp ( <i>Cyprinus carpio</i> ) in Xiaolangdi Reservoir .....	SUN Luyin, Baiyinbaoligao, NIU Cuijuan, et al (2204)
Environmental cost of pond aquaculture in Shanghai: an empirical analysis based on double-bounded dichotomous CVM method .....	TANG Keyong, YANG Zhengyong, YANG Huaiyu, et al (2212)
Host searching behaviour of <i>Apanteles cypris</i> Nixon (Hymenoptera: Braconidae) ...	ZHOU Hui, ZHANG Yang, WU Weijian (2223)
The effect of hedgerows on the distribution of <i>Harmonia axyridis</i> Pallas in agroforestry systems .....	YAN Fei, ZHOU Zaibao, WANG Shuo, et al (2230)
Induction of early resistance response to <i>Alternaria alternata</i> f. sp. <i>mali</i> in apple leaves with apple and chitosan fermentation broth ...	WANG Rongjuan, YAO Yuncong, QI Yaping, et al (2239)
<b>Review and Monograph</b>	
Research into vulnerability assessment for coastal zones in the context of climate change .....	WANG Ning, ZHANG Liquan, YUAN Lin, et al (2248)
Introduction and ecological effects of an exotic mangrove species <i>Sonneratia apetala</i> .....	PENG Yougui, XU Zhengchun, LIU Minchao (2259)
<b>Discussion</b>	
Degradation of organic contaminants with biological aerobic fermentation in sewage sludge dewatering and its influencing factors .....	YU Jie, ZHENG Guodi, GAO Ding, et al (2271)
Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using four greening tree species .....	YAN Wende, LIANG Xiaocui, ZHENG Wei, et al (2279)
<b>Scientific Note</b>	
Diversity of endophytic fungi from six dominant plant species in a Pb-Zn mine wasteland in China .....	LI Dongwei, XU Hongmei, MEI Tao, et al (2288)
Effects of <i>Meloidogyne incognita</i> on scavenging system of reactive oxygen species in tomato seedlings grafted with different rootstocks ...	LIANG Peng, CHEN Zhende, LUO Qingxi (2294)

# 《生态学报》2012 年征订启事

《生态学报》是中国生态学学会主办的自然科学高级学术期刊,创刊于 1981 年。主要报道生态学研究原始创新性科研成果,特别欢迎能反映现代生态学发展方向的优秀综述性文章;研究简报;生态学新理论、新方法、新技术介绍;新书评介和学术、科研动态及开放实验室介绍等。

《生态学报》为半月刊,大 16 开本,280 页,国内定价 70 元/册,全年定价 1680 元。

国内邮发代号:82-7 国外邮发代号:M670 标准刊号:ISSN 1000-0933 CN 11-2031/Q

全国各地邮局均可订阅,也可直接与编辑部联系购买。欢迎广大科技工作者、科研单位、高等院校、图书馆等订阅。

通讯地址:100085 北京海淀区双清路 18 号 电 话:(010)62941099; 62843362

E-mail: shengtaixuebao@rcees.ac.cn 网 址: www.ecologica.cn

编辑部主任 孔红梅 执行编辑 刘天星 段 靖

生 态 学 报

(SHENGTAI XUEBAO)

(半月刊 1981 年 3 月创刊)

第 32 卷 第 7 期 (2012 年 4 月)

ACTA ECOLOGICA SINICA

(Semimonthly, Started in 1981)

Vol. 32 No. 7 2012

编 辑	《生态学报》编辑部 地址:北京海淀区双清路 18 号 邮政编码:100085 电话:(010)62941099 www.ecologica.cn shengtaixuebao@rcees.ac.cn	Edited by	Editorial board of ACTA ECOLOGICA SINICA Add:18, Shuangqing Street, Haidian, Beijing 100085, China Tel:(010)62941099 www.ecologica.cn Shengtaixuebao@rcees.ac.cn
主 编	冯宗炜	Editor-in-chief	FENG Zong-Wei
主 管	中国科学技术协会	Supervised by	China Association for Science and Technology
主 办	中国生态学学会 中国科学院生态环境研究中心 地址:北京海淀区双清路 18 号 邮政编码:100085	Sponsored by	Ecological Society of China Research Center for Eco-environmental Sciences, CAS Add:18, Shuangqing Street, Haidian, Beijing 100085, China
出 版	科 学 出 版 社 地址:北京东黄城根北街 16 号 邮政编码:100071	Published by	Science Press Add:16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷	北京北林印刷厂	Printed by	Beijing Bei Lin Printing House, Beijing 100083, China
发 行	科 学 出 版 社 地址:东黄城根北街 16 号 邮政编码:100717 电话:(010)64034563 E-mail:journal@cspg.net	Distributed by	Science Press Add:16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China Tel:(010)64034563 E-mail:journal@cspg.net
订 购	全国各地邮局	Domestic	All Local Post Offices in China
国外发行	中国国际图书贸易总公司 地址:北京 399 信箱 邮政编码:100044	Foreign	China International Book Trading Corporation Add:P. O. Box 399 Beijing 100044, China
广告经营 许 可 证	京海工商广字第 8013 号		



ISSN 1000-0933  
CN 11-2031/Q

国内外公开发行

国内邮发代号 82-7

国外发行代号 M670

定价 70.00 元