

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题

序	陈卫平 (4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展	陈卫平, 张炜铃, 潘能, 焦文涛 (4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究	潘能, 侯振安, 陈卫平, 焦文涛, 彭驰, 刘文 (4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析	潘能, 陈卫平, 焦文涛, 赵忠明, 侯振安 (4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响	赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响	吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响	吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究	赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟	王美娥, 陈卫平, 焦文涛 (4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究	王巧环, 陈卫平, 王效科, 任玉芬, 张烨 (4127)
北京市再生水的公众认知度评估	张炜铃, 陈卫平, 焦文涛 (4133)

研究报告

北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究	陈鹏飞, 张蕾, 权建农, 高扬, 黄梦宇 (4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染源研究	王红丽, 陈长虹, 黄海英, 王倩, 陈宜然, 黄成, 李莉, 张钢锋, 陈明华, 楼晟荣, 乔利平 (4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究	张军科, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估	张晓春, 陈卫平, 马春, 詹水芬, 焦文涛 (4167)
稻草烟中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素	刘刚, 孙丽娜, 李久海, 徐慧 (4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性	胡志远, 李金, 谭丕强, 楼狄明 (4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应	隆茜, 周菊珍, 孟颖, 达良俊 (4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征	杨平, 仝川, 何清华, 黄佳芳 (4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响	刘艳, 陈书涛, 胡正华, 任景全, 沈小帅 (4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异	孔祥胜, 祁士华, 孙蓓, 黄保健 (4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究	马万里, 刘丽艳, 齐虹, 白杨, 沈吉敏, 陈忠林, 李一凡 (4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源	周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 吕金刚, 许世远, 潘琪 (4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源	周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 王璐, 许世远, 潘琪 (4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估	武江越, 刘征涛, 周俊丽, 高富 (4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究	裴芳, 罗泽娇, 彭进进, 祁士华 (4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征	刘庚, 郭观林, 南锋, 魏文侠, 李发生, 毕如田 (4256)
太原市污灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析	廖小平, 张彩香, 赵旭, 向青清, 李佳乐 (4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价	吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 周婕成, 韩景超 (4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 贺蓓 (4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究	张伟, 张洪, 单保庆 (4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征	秦延文, 张雷, 郑丙辉, 曹伟 (4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征	朱国锋, 蒲焘, 何元庆, 王培震, 张建龙, 张宁宁, 辛惠娟 (4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究	周露洪, 谷孝鸿, 曾庆飞, 毛志刚, 高华梅, 孙明波 (4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究	沈清清, 彭谦, 赖泳红, 纪开燕, 韩秀林 (4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为	肖萍, 肖峰, 赵锦辉, 秦潼, 王东升, 冯金荣, 许光 (4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究	孙荣国, 毛雯, 马明, 张成, 王定勇 (4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究	李时银, 李小荣, 朱怡苹, 朱江鹏, 王国祥 (4335)
酰胺咪唑光降解效能与机制及其影响因素研究	陈超, 赵倩, 封莉, 张立秋 (4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究	王夏琳, 李睿华 (4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究	郭磊, 贾永刚, 付腾飞, 刘晓磊, 赵战坤 (4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究	谢杰, 王哲, 吴德意, 李春杰 (4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测	季军远, 邢雅娟, 郑平 (4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究	王振, 刘超翔, 李鹏宇, 董健, 刘琳, 朱葛夫 (4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氨水处理	庆承松, 鲍韬, 陈天虎, 陈冬, 谢晶晶 (4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究	钟晨宇, 叶杰旭, 李若愚, 陈胜, 孙德智 (4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究	季雪元, 王毅力, 冯晶 (4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中降解的影响	宋宁慧, 单正军, 石利利, 郭敏, 许静, 孔德洋 (4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究	陈广银, 郑正, 常志州, 王海芹, 叶小梅 (4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为	王兴润, 农泽喜, 王琪 (4412)
国家大气污染物排放标准体系研究	江梅, 张国宁, 张明慧, 邹兰, 魏玉霞, 任春 (4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨	毕岑岑, 王铁宇, 吕永龙 (4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析	傅国伟 (4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录	(4434)
《环境科学》征订启事(4099)	《环境科学》征稿简则(4166)
信息(4180, 4219, 4225, 4275)	编辑征稿通知(4172)

抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测

季军远, 邢雅娟, 郑平*

(浙江大学环境工程系, 杭州 310058)

摘要: 为判断抗生素类制药废水厌氧消化产物对功能菌群自身的毒害作用, 采用发光细菌法研究了制药废水中残留抗生素及厌氧消化中间产物的单独及联合毒性(15 min- IC_{50})。试验表明, 厌氧消化中间产物乙醇、乙酸、丙酸和丁酸对发光杆菌的半抑制浓度(15 min- IC_{50})分别为19.40、20.71、10.47和12.17 $g \cdot L^{-1}$, 其毒性大小顺序为: 丙酸 > 丁酸 > 乙醇 > 乙酸。不同类抗生素氨苄青霉素、卡那霉素、林可霉素和环丙沙星对发光杆菌的半抑制浓度分别为3.99、5.11、4.32和5.63 $g \cdot L^{-1}$, 其毒性大小顺序为: 氨苄青霉素 > 林可霉素 > 卡那霉素 > 环丙沙星。厌氧消化中间产物, 氨苄青霉素-厌氧消化中间产物, 环丙沙星-厌氧消化产物对发光细菌的联合毒性呈相加作用; 卡那霉素-厌氧消化中间产物、林可霉素-厌氧消化中间产物、4类抗生素与厌氧消化中间产物对发光细菌的联合毒性呈协同作用。研究结果表明, 可使用发光细菌评价抗生素类制药废水厌氧消化处理的可行性, 并为工程开发提供操作依据。

关键词: 发光细菌; 抗生素; 制药废水; 厌氧消化; 毒性

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)12-4367-06

Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters

Ji Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In order to determine the toxicity of antibiotics and anaerobic digestion intermediates on anaerobic treatment of pharmaceutical wastewaters containing antibiotics, the single and joint toxicities of some antibiotics and intermediates to *Photobacterium phosphoreum* were tested by using the 15-min half inhibitory concentration (15 min- IC_{50}) at pH = 7.00 ± 0.05. The results showed that the 15 min- IC_{50} of ethanol, acetate, propionate and butyrate were 19.40, 20.71, 10.47 and 12.17 $g \cdot L^{-1}$, respectively, which indicated that the toxicity descended in the order of propionate, butyrate, ethanol and acetate. The 15 min- IC_{50} of Amoxicillin, Kanamycin, Lincomycin and Ciprofloxacin were 3.99, 5.11, 4.32 and 5.63 $g \cdot L^{-1}$, respectively, so the toxicity descended in the order of Amoxicillin, Lincomycin, Kanamycin and Ciprofloxacin. Using equal effect mixing method, the joint toxicity of four anaerobic digestion intermediates, the four intermediates together with Amoxicillin, Ciprofloxacin, Kanamycin, Lincomycin individually and all together were investigated, which demonstrated that the first three interactions were additive and the last three were synergistic. The observations have laid a foundation for control and optimization of anaerobic biotechnology for pharmaceutical wastewater containing antibiotics.

Key words: luminescent bacterium; antibiotics; pharmaceutical wastewater; anaerobic digestion; toxicity

厌氧消化技术具有无需供氧、产生沼气、减排污泥等诸多优点, 已在环境和能源工程中广泛应用^[1-5]。若以容积有机负荷(organic loading rate, OLR)作为厌氧消化功效指标, 现有生产性厌氧消化技术的 OLR (以 COD 计, 下同) 可达 20 ~ 40 $kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$, 实验室厌氧消化技术的 OLR 可达 86 ~ 306 $kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$, 厌氧消化技术还有很大的潜力可挖^[6-8]。

厌氧消化技术为混菌发酵技术, 其对有机物的转化主要由水解产酸菌群、产氢产乙酸菌群、产甲烷菌群协作完成。由于各菌群的生长和代谢性能不同^[9,10], 易积累中间产物(包括乙醇与各种挥发性有机酸), 对厌氧消化功能菌群具有抑制作用, 最终会

破坏厌氧消化过程的高效性与稳定性。较高的挥发酸浓度不仅对甲烷菌有抑制作用, 对有机物质的降解也有反馈抑制作用^[11], 高浓度的 VFA 会抑制产甲烷菌的活性, 造成“酸中毒”, 当总 VFA 浓度超过 13 000 $mg \cdot L^{-1}$ 时厌氧消化即停止^[12]。此外, 抗生素生产废水是一类难以生物处理的工业废水^[13-15], 其中的抗生素对功能菌具有毒害作用。这些毒物的单独或联合作用均可抑制功能菌群, 导致厌氧消化反应器效能的崩溃。

收稿日期: 2012-02-13; 修订日期: 2012-07-14

基金项目: 浙江省重大科技专项(2010C13001); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA06Z311)

作者简介: 季军远(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废水生物处理与资源化利用, E-mail: tengfei_945@163.com

* 通讯联系人, E-mail: pzhang@zju.edu.cn

研究制药废水厌氧处理中抗生素和厌氧消化中间产物的单独及联合毒性,有助于诊断厌氧消化障碍,推进制药废水厌氧消化处理工艺的研发. 发光细菌的发光强度对各种毒物毒性的响应具有综合性,与一般监测手段相比,具有成本低、速度快和灵敏度高等优点,发光细菌检测法已广泛应用于环境监测^[16]、食品安全性监测^[17]等领域的污染物的毒性评价^[18-20]. 但有关制药废水厌氧消化中抗生素与消化中间产物的联合毒性,迄今未见文献报道. 因此,本课题采用发光细菌检测法,试验了制药废水中所可能包含的4类抗生素和厌氧消化中间产物的单独及联合急性毒性,以期为抗生素类制药废水的高效厌氧处理提供理论依据和调控参数.

1 材料与方法

1.1 试验菌种

明亮发光杆菌(*Photobacterium phosphoreum*) T3变种,购自中国科学院南京土壤研究所. 培养液及培养基配方参照文献[21]. 菌液制备方法如下:将安瓿管中存放的冻干粉溶于经灭菌的0.5 mL 3% NaCl 溶液中,再迅速转入50 mL 培养液中,20℃恒温培养,每24 h 转接1次斜面,将培养好的第三代斜面置于4℃冰箱中,作为菌种备用;菌种接入培养基平板上,20℃恒温培养16~22 h 后,加入5 mL 3% NaCl 至平板上,经适当振荡后将菌体洗下,再用漩涡振荡器将菌液混匀,浓度调节至合适范围,作为试验菌剂备用.

1.2 试验仪器

DXY-2 型生物毒性测试仪(中国科学院南京土壤所); YXQ-SG41-280 型手提式压力蒸汽灭菌锅(上海华线医用核子仪器有限公司); ZHWY-Z102C 型恒温摇床培养箱(上海智城仪器制造厂); Five easy 型 pH 计(瑞士梅特勒托利多); 微量进样器(10 μL, 美国 Agilent 公司).

1.3 试验试剂

无水乙醇、乙酸、丙酸、正丁酸均为分析纯,购于上海国药集团化学试剂有限公司; 氨苄青霉素、卡那霉素、林可霉素和环丙沙星均购于生工生物工程(上海)有限公司.

1.4 试验方法

1.4.1 化合物单独毒性测定

在18~22℃下,以3% NaCl 溶液作稀释液,将乙醇、乙酸、丙酸、丁酸、氨苄青霉素、卡那霉素、林可霉素和环丙沙星均配成6~7个浓度梯度,用

3% NaCl 溶液配制的0.1 mol·L⁻¹ NaOH 与0.1 mol·L⁻¹ HCl 调节各溶液 pH 至6.95~7.05 之间. 混合均匀后,取2 mL 待测溶液于发光强度测试管中,每个浓度设置3个平行,以2 mL 3% 的 NaCl 作为空白对照. 取10 μL 试验菌剂于各测试管中,振荡摇匀,15 min 后用生物毒性测试仪测定其发光强度^[22]. 利用空白对照发光强度的平均值 LU₀ 和各浓度3组平行样发光强度的平均值 LU, 计算发光杆菌的相对发光强度 RLU, 即:

$$RLU = \frac{LU}{LU_0} \quad (1)$$

由所得的线性回归方程式求出相对发光强度为50%时所对应的测试化合物的浓度,即为该化合物对发光细菌发光强度的半抑制浓度(15min-IC₅₀). 本试验相关统计学分析均采用 Microsoft Excel 2003 或者 DPS 8.0 软件.

1.4.2 化合物联合毒性测定

由单独毒性试验所得到的抗生素和厌氧消化中间产物的15min-IC₅₀, 采用等效浓度混合法^[23]进行联合毒性试验,配置6组混合物: A (乙醇+乙酸+丙酸+丁酸)、B (乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+氨苄青霉素)、C (乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+卡那霉素)、D (乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+林可霉素)、E (乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+环丙沙星)、F (乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+氨苄青霉素+卡那霉素+林可霉素+环丙沙星),测定混合物对发光细菌相对发光强度,求得混合物的联合毒性大小,测定方法同1.4.1节.

等效浓度混合(按照单一化合物的15min-IC₅₀之比混合)后,可按式(2)计算各单一化合物混合过程所占的质量浓度比.

$$\chi_i = \frac{IC_{50(i)}}{IC_{50(a)} + IC_{50(b)} + \cdots + IC_{50(i)} + \cdots + IC_{50(n)}} \quad (2)$$

式中, χ_i 为毒物 a、b、n 在混合物中所占的质量浓度比, $\sum \chi_i = 1$; IC_{50(i)} 为毒物 a、b、n 在单一体系中的 IC₅₀.

对多元混合体系,可采用以下计算法判定混合体系的预期半抑制浓度:

$$\frac{1}{IC_{50(E)}} = \sum \frac{\chi_i}{IC_{50(i)}} \quad (i = a, b, \cdots, n) \quad (3)$$

式中, IC_{50(E)} 为多元混合物预期的 IC₅₀.

由单一化合物的15min-IC₅₀和式(3),可计算出多元混合物的15min-IC_{50(E)},可按式(4)计算 R 值.

$$R = \frac{IC_{50(E)}}{IC'_{50}} \tag{4}$$

式中, IC'_{50} 为实测的混合物对发光细菌发光强度的半数抑制浓度.

联合作用的类型可按 R 值判定: 若 $R < 0.4$, 联合作用则判为拮抗作用; 若 $R > 2.5$, 联合作用则判为协同作用; 若 $0.4 < R < 2.5$, 联合作用则判为相加作用.

2 结果与讨论

2.1 化合物的单独毒性

为了解厌氧消化中间产物及 4 类抗生素的单独毒性大小, 以明亮发光杆菌为靶, 分别测定了 4 种厌氧消化中间产物与 4 类抗生素的急性毒性, 试验结果见图 1~2. 从中可知, 7 种化合物对发光细菌的相对发光强度与其浓度呈良好的相关性. 由线性

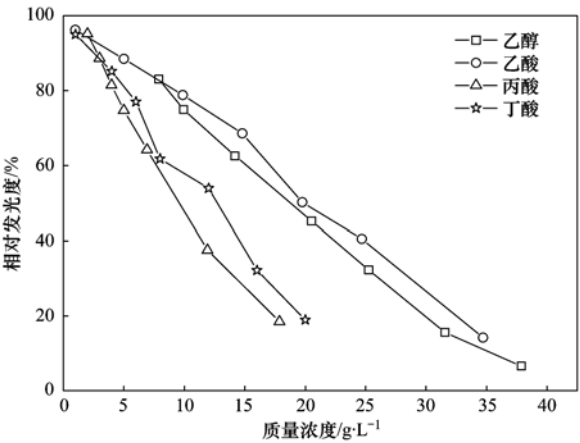


图 1 厌氧消化中间产物对明亮发光杆菌的浓度-反应关系
Fig. 1 Relationship between the concentration of anaerobic digestion intermediates and the RLU of *P. phosphoreum*

拟合所得方程(见表 1)可得化合物的单一半抑制浓度(15min- IC_{50}). 乙醇、乙酸、丙酸与丁酸的 15min- IC_{50} 值分别为 19.40、20.71、10.47 和 12.17 $g \cdot L^{-1}$, 其毒性的相对大小为丙酸(1.98) > 正丁酸(1.70) > 乙醇(1.07) > 乙酸(1.00). 氨苄青霉素、卡那霉素、林可霉素与环丙沙星的 15min- IC_{50} 值分别为 3.99、5.11、4.32 和 5.63 $g \cdot L^{-1}$, 4 类抗生素单独毒性的相对大小为氨苄青霉素(1.41) > 林可霉素(1.30) > 卡那霉素(1.10) > 环丙沙星(1.00).

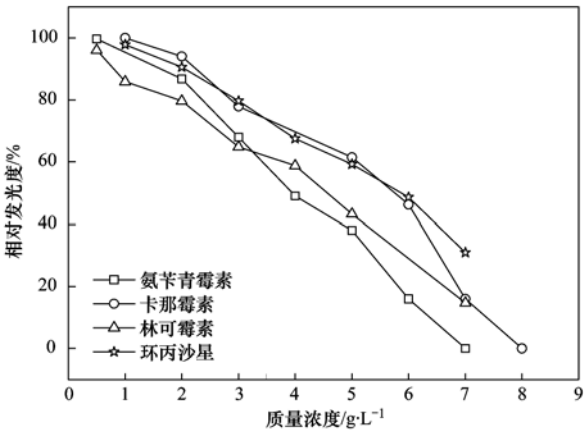


图 2 4 类抗生素对明亮发光杆菌的浓度-反应关系
Fig. 2 Relationship between the concentration of antibiotics and the RLU of *P. phosphoreum*

厌氧消化中间产物对厌氧消化功能微生物的急性毒性的检测方法鲜见报道. Blum 等^[24]研究发现, 有机毒物对产甲烷菌的 IC_{50} 值与其对发光细菌的 IC_{50} 值之间有良好的线性关系 ($R^2 = 0.9056$), 表明用发光细菌检测法评价厌氧消化中间产物对消化功能菌群的毒性是可行的.

表 1 化合物的单独急性毒性¹⁾

Table 1 Single toxicity of chemicals to *P. phosphoreum*

化合物	线性回归方程	相关系数	IC_{50} / $g \cdot L^{-1}$	化合物	线性回归方程	相关系数	IC_{50} / $g \cdot L^{-1}$
乙醇	$Y = -2.601X + 100.45$	0.9903	19.40	氨苄青霉素	$Y = -15.849X + 113.31$	0.9885	3.99
乙酸	$Y = -2.477X + 101.28$	0.9936	20.71	卡那霉素	$Y = -14.143X + 121.15$	0.9573	5.11
丙酸	$Y = -4.876X + 101.15$	0.9824	10.47	林可霉素	$Y = -11.975X + 101.78$	0.9880	4.32
丁酸	$Y = -4.080X + 99.64$	0.9891	12.16	环丙沙星	$Y = -10.891X + 111.33$	0.9886	5.63

1) Y 为相对发光度(%), X 为化合物浓度($g \cdot L^{-1}$), 下同

乙醇对细菌的毒害机制: 一是进入蛋白质分子, 使蛋白质变性沉淀^[25]; 二是溶解细胞膜上的脂质而增大细胞膜的通透性^[26]; 三是抑制细菌酶活, 阻碍正常代谢^[27]. 挥发性有机酸(volatile fatty acid, VFA)可瓦解细胞膜内外质子梯度而阻碍 ATP 合成^[28,29]. 3 种 VFA 的单独毒性与其 pK_a 值有关. 在

水溶液中, 一元酸(HA)存在如下平衡:

$$HA = H^+ + A^-$$
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
$$\frac{[HA]}{[HA]_0} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} =$$

$$\frac{1}{1 + K_a/[H^+]} = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_a}}$$

20℃ 时,乙酸、丙酸和丁酸的 pK_a 值分别为 4.75、4.87、4.81^[30]. pH 为 7.0 时,对于浓度同为 5 000 mg·L⁻¹ 的乙酸、丙酸和丁酸,其未解离态浓度分别为 27、38 和 33 mg·L⁻¹,以丙酸的毒性最大. 厌氧发酵液 pH = 7.0 时,浓度为 5 000 mg·L⁻¹ 的丙酸盐对甲烷产率的抑制为 22% ~ 38%^[23],与发光细菌检测法所得的结果基本一致.

4 种抗生素的分子结构如图 3 所示. 氨苄青霉素属青霉素类抗生素,其作用机制较复杂,其结构与位于肽聚糖亚单位上的 D-丙氨酰-D-丙氨酸结构相似,可抑制转肽反应酶,从而阻断肽聚糖的合成而导

致渗透裂解,它只作用于处在生长中的细菌;也可激发一种称做细菌 holin 的特殊蛋白,从而在原生质膜上形成孔洞或损伤,导致膜泄漏而死亡^[31]. 卡那霉素属氨基糖苷类抗生素,结构中含环己烷和氨基糖,可结合到核糖体亚基上而干扰蛋白质合成,也可直接抑制蛋白质合成,还可引起 mRNA 遗传信息的错读. 林可霉素属大环内酯类抗生素,可与 50S 核糖体亚基的 23S rRNA 结合,抑制蛋白质合成过程中肽链的延长^[32]. 环丙沙星属喹诺酮类抗生素,可结合于 DNA 促旋酶复合物上,抑制细菌 DNA 促旋酶或 DNA 拓扑异构酶 II 发挥作用,阻碍 DNA 复制、转录、分裂期细菌染色体的分离以及其他涉及 DNA 的细胞过程^[31].

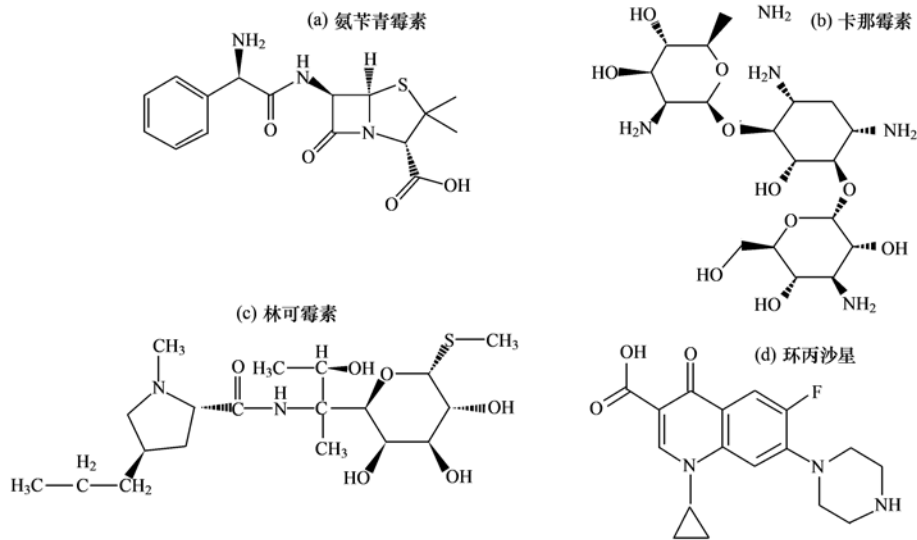


图 3 氨苄青霉素、卡那霉素、林可霉素及环丙沙星结构式

Fig. 3 Chemical structure of amoxicillin, kanamycin, lincomycin and ciprofloxacin

2.2 化合物的联合毒性

为了了解厌氧消化中间产物的联合毒性以及其不同类抗生素的联合毒性,以明亮发光杆菌为靶,采取

等效效应混合法,分别测定了多元混合物的急性毒性.

厌氧消化中间产物以及抗生素与消化中间产物对明亮发光杆菌的联合毒性结果见图 4. 从中可知,

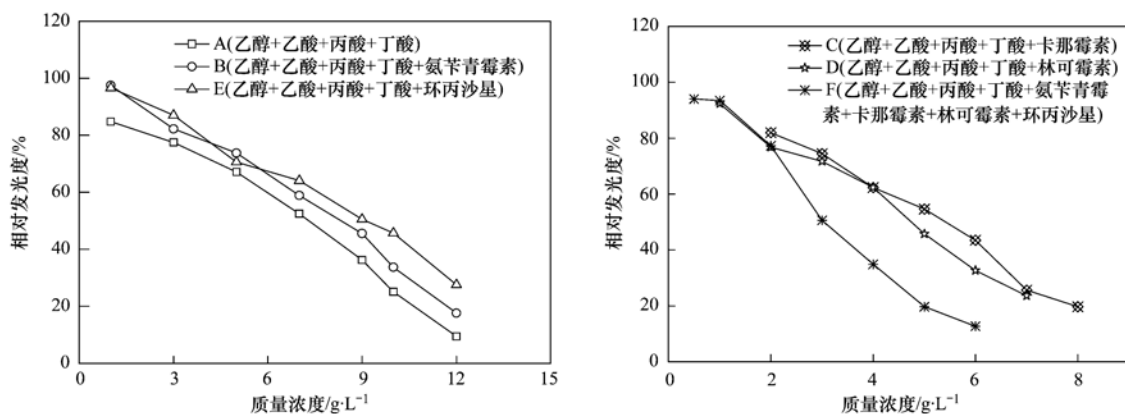


图 4 多元混合物对明亮发光杆菌的剂量-效应关系

Fig. 4 Relationship between the concentration of chemical mixtures and the RLU of *P. phosphoreum*

多元混合物联合作用下对发光细菌的相对发光强度与其浓度具有良好的相关性. 对图 4 中的试验数据进行线性拟合, 所得的回归方程见表 2.

经计算, 多元混合物组合 A、B、C、D、E、F 的 R 值分别为 0.779、1.176、2.630、2.860、1.539、3.047, 因此可判定厌氧消化中间产物(4 元混合

物)、消化中间产物-氨苄青霉素(5 元混合物)、消化中间产物-环丙沙星(5 元混合物)的联合毒性均呈相加作用; 消化中间产物-卡那霉素(5 元混合物)、消化中间产物-林可霉素(5 元混合物)、消化中间产物-4 类抗生素(8 元混合物)的联合毒性均呈协同作用.

表 2 多元混合物的联合毒性

Table 2 Joint toxicity of chemical mixtures to *P. phosphoreum*

多元混合物	线性回归方程	相关系数	实测 IC_{50} / $g \cdot L^{-1}$	预期 IC_{50} / $g \cdot L^{-1}$
A(乙醇+乙酸+丙酸+丁酸)	$Y = -2.586X + 102.09$	0.990 2	20.141	15.686
B(乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+氨苄青霉素)	$Y = -4.758X + 104.01$	0.985 5	11.351	13.348
C(乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+卡那霉素)	$Y = -10.833X + 105.90$	0.987 4	5.160	13.572
D(乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+林可霉素)	$Y = -11.446X + 103.70$	0.987 2	4.691	13.414
E(乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+环丙沙星)	$Y = -6.066X + 103.89$	0.988 7	8.884	13.676
F(乙醇+乙酸+丙酸+丁酸+氨苄青霉素+卡那霉素+林可霉素+环丙沙星)	$Y = -16.428X + 105.13$	0.978 0	3.356	10.225

从毒理学上看, 毒物结构相近、性质相似、靶器官相同或作用机制相同时, 联合效应呈相加作用; 而当毒物毒害的途径、方式和作用部位各不相同同时, 所产生的联合效应为独立作用; 当某一毒物能够促进细胞对其他毒物的吸收和积累或阻碍其降解和排泄时, 则这些毒物的联合效应为协同作用^[23].

消化中间产物(4 元混合物)的联合毒性, 因结构相似且作用机制相同而呈相加作用. 厌氧消化中间产物-氨苄青霉素(5 元混合物)的联合毒性也呈现相加作用, 究其原因, 可能是其作用的靶器官类同且作用机制接近. 尽管厌氧消化中间产物-环丙沙星(5 元混合物)中各化合物对微生物的作用机制不同, 但厌氧消化中间产物的存在不会促进细胞对环丙沙星的吸收和积累从而阻碍 DNA 复制和修复, 因此其联合毒性也呈现相加作用. 厌氧消化中间产物-卡那霉素(5 元混合物)、厌氧消化中间产物-林可霉素(5 元混合物)、厌氧消化中间产物-4 种抗生素(8 元混合物)的联合毒性均因靶器官不同且作用机制互异, 且可相互促进细胞对其他化合物的吸收从而呈协同作用.

3 结论

(1) 厌氧消化中间产物乙醇、乙酸、丙酸和丁酸对发光杆菌发光强度的半抑制浓度($15min-IC_{50}$)分别为 19.40、20.71、10.47 和 12.17 $g \cdot L^{-1}$, 其毒性大小顺序为: 丙酸 > 丁酸 > 乙醇 > 乙酸. 四类抗生素氨苄青霉素、卡那霉素、林可霉素、环丙沙星对发光杆菌发光强度的半抑制浓度($15min-IC_{50}$)分

别为 3.99、5.11、4.32 和 5.63 $g \cdot L^{-1}$, 其毒性大小顺序为: 氨苄青霉素 > 林可霉素 > 卡那霉素 > 环丙沙星.

(2) 厌氧消化中间产物(4 元混合物)、厌氧消化中间产物-氨苄青霉素(5 元混合物)、厌氧消化中间产物-环丙沙星(5 元混合物)的联合毒性 R 值分别为 0.779、1.176、1.539, 对发光细菌的联合毒性呈相加作用. 厌氧消化中间产物-卡那霉素(5 元混合物)、厌氧消化中间产物-林可霉素(5 元混合物)、厌氧消化中间产物-4 类抗生素(8 元混合物)的联合毒性 R 值分别为 2.630、2.860 与 3.047, 其对发光细菌发光强度的联合毒性呈协同作用.

参考文献:

[1] 唐崇俭, 郑平, 金仁村, 等. 猪场废水厌氧生物处理 FAN 抑制及其调控对策的研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, **22**(4): 697-702.

[2] Cavinato C, Fatone F, Bolzonella D, et al. Thermophilic anaerobic co-digestion of Cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences[J]. Bioresoure Technology, 2010, **101**(2): 545-550.

[3] 宋慧平, 李鑫钢, 孙津生, 等. 厌氧活性污泥处理含金废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, **21**(5): 853-858.

[4] Rodriguez D C, Belmonte M, Penuela G, et al. Behaviour of molecular weight distribution for the liquid fraction of pig slurry treated by anaerobic digestion[J]. Environmental Technology, 2011, **33**(4): 419-425.

[5] Ge H, Jensen P D, Batstone D J. Increased temperature in the thermophilic stage in temperature phased anaerobic digestion (TPAD) improves degradability of waste activated sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **187**(1-3): 355-361.

- [6] Ren N Q, Chua H, Chan S Y, *et al.* Assessing optimal fermentation type for bio-hydrogen production in continuous-flow acidogenic reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(9): 1774-1780.
- [7] 季军远, 郑平, 张吉强, 等. 分段组合式厌氧反应器的运行性能[J]. *农业工程学报*, 2011, **27**(11): 252-256.
- [8] 陈建伟, 唐崇俭, 郑平, 等. 实验室模拟高负荷 SPAC 厌氧反应器运行[J]. *生物工程学报*, 2008, **25**(6): 1413-1419.
- [9] Dogan T, Ince O, Oz N A, *et al.* Inhibition of volatile fatty acid production in granular sludge from a UASB reactor[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2005, **40**(3): 633-644.
- [10] 季军远, 郑平, 张吉强, 等. 分段组合式厌氧反应器预警性能[J]. *生物工程学报*, 2011, **27**(9): 1347-1354.
- [11] 陈庆今, 刘焕彬, 胡勇有. 气相色谱测厌氧消化液挥发性脂肪酸的快速法研究[J]. *中国沼气*, 2003, **21**(4): 3-5.
- [12] 李东, 孙永明, 袁振宏, 等. 食物垃圾和废纸联合厌氧消化产甲烷[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(3): 577-583.
- [13] Crane M, Watts C, Boucard T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **367**(1): 23-41.
- [14] Joss A, Zabczynski S, Göbel A, *et al.* Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme[J]. *Water Research*, 2006, **40**(8): 1686-1696.
- [15] Gagné F, Blaise C, André C. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, **64**(3): 329-336.
- [16] 黄正, 王玲家. 发光细菌的生理特性及其在环境监测中的应用[J]. *中国环境科学*, 1995, **16**(3): 87-90.
- [17] 凌云, 赵渝, 徐亚同, 等. 发光细菌法在食品安全性检测中的应用[J]. *食品与生物技术学报*, 2005, **24**(6): 106-110.
- [18] Kong I C. Microbial characteristics associated with six different organic wastes undergoing anaerobic decomposition in batch vial conditions[J]. *Waste Management & Research*, 2008, **26**(3): 261-266.
- [19] Ren S, Asce M, Frymier P D. Toxicity estimation of phenolic compounds by bioluminescent bacterium [J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2003, **129**(4): 328-335.
- [20] Zupancic G D, Gotvajn A Ž. Anaerobic treatment of pharmaceutical waste fermentation broth [J]. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2011, **23**(4): 485-492.
- [21] 吴淑杭. 发光细菌法快速检测农产品中主要污染物联合毒性技术研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2007. 5-20.
- [22] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版) 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 132-177.
- [23] 郑平, 冯孝善. 废物生物处理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. 200-206.
- [24] Blum G J W, Speece R E. A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations[J]. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1991, **63**(3): 198-207.
- [25] McDonnell G, Russell A D. Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance [J]. *Clinical Microbiology Reviews*, 1999, **12**(1): 147-179.
- [26] 孟紫强. 环境毒理学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. 43-82.
- [27] 杨华明, 易滨. 现代医院消毒学[M]. 北京: 人民军医出版社, 2008. 128-135.
- [28] Mösche M, Jördening H J. Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 1999, **33**(11): 2545-2554.
- [29] 赵学明, 白冬梅. 代谢工程——原理与方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 15-45.
- [30] 汪小兰. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 102-153.
- [31] 沈萍, 彭珍荣. 微生物学[M]. (第五版) 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [32] 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法. 生物化学[M]. (第三版) 北京: 高等教育出版社, 2008.

CONTENTS

Preface	CHEN Wei-ping (4069)
Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review	CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, <i>et al.</i> (4070)
Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water	PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4081)
Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment	PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4088)
Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4094)
Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)
Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)
Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4115)
Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musk in Soils Input Through Recycle Water Irrigation	WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)
Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality	WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (4127)
Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing	ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)
Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing	CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, <i>et al.</i> (4141)
Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO	WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, <i>et al.</i> (4151)
Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station	ZHANG Jun-he, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (4159)
Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment	ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, <i>et al.</i> (4167)
Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanes and <i>n</i> -Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw	LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (4173)
Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car	HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4181)
Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai	LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, <i>et al.</i> (4188)
Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary	YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, <i>et al.</i> (4194)
Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation	LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (4205)
Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, <i>et al.</i> (4212)
Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season	MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, <i>et al.</i> (4220)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (4226)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4237)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River	WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, <i>et al.</i> (4244)
Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site	PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, <i>et al.</i> (4251)
Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China	LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, <i>et al.</i> (4256)
Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (4263)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai	LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4270)
Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (4276)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River	ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)
Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake	QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (4291)
Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region: A Case Study of Baishui Glacier No. 1	ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (4300)
Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification	ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, <i>et al.</i> (4307)
Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on <i>Microcystis aeruginosa</i>	SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, <i>et al.</i> (4316)
A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process	XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, <i>et al.</i> (4322)
Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, <i>et al.</i> (4329)
Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent	LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, <i>et al.</i> (4335)
Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors	CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, <i>et al.</i> (4340)
Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)	WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)
Experimental Research on <i>In-Situ</i> Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage	GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, <i>et al.</i> (4352)
Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites	XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, <i>et al.</i> (4361)
Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters	JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)
Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks	WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, <i>et al.</i> (4373)
Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation	QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (4380)
Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge	ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruoyu, <i>et al.</i> (4387)
Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field	JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)
Effects of Multiple Environmental Factors on Trifluorsulfuron-methyl Degradation in Soils	SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, <i>et al.</i> (4400)
Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested <i>Spartina alterniflora</i>	CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, <i>et al.</i> (4406)
Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste	WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)
Study on Emission Standard System of Air Pollutants	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, <i>et al.</i> (4417)
Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China	BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)
Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals	FU Guo-wei (4428)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年12月15日 33卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 12 Dec. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行