

蛋白核小球藻与 DEP 的相互作用*

阎 海 叶常明 雷志芳 颜文红

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 运用评价化学品对藻类毒性的标准实验方法, 得出邻苯二甲酸二乙酯(DEP)抑制蛋白核小球藻生长的 96h-EC₅₀为 80mg/L。实验结果表明, 蛋白核小球藻对 DEP 有明显的富集与降解作用, 富集量和浓缩系数(BCF)都在 12h 达到最大, 分别为 9.8mg/g 和 205。此后富集量随时间的延长而逐渐降低, 96h 降到 1.8mg/g。BCF 在 72h 内也随时间的延长而逐渐减小, 并在 72h 降到最小 80。72h 以后又随时间的延长而升高, 96h 增加到 91。蛋白核小球藻日平均降解 7.3mg/L DEP, 日平均降解率 14.6%。用动力学方程($-dc/dt = K N r$)拟合降解过程, 计算值与实测值的平均相对偏差为 4.0%。

关键词 蛋白核小球藻, 邻苯二甲酸二乙酯, 藻类毒性, 富集与降解。

邻苯二甲酸酯类在自然界分布广泛^[1]且分别被世界上多个国家列为优先控制的人工合成有机污染物之一^[2]。关于藻类与邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的相互作用研究, 对水质评价和有机废水的生物处理都具有重要的意义。

据报道, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)对黑头软口鲮鱼(*Fathead minnow*)的 96h-LC₅₀为 0.85mg/L^[3], 在浓度超过 0.1mg/L 时, 钩虾(*Gammarus* sp.)活动减少^[4]。土壤中 DBP 浓度超过 400×10^{-6} 时, 对绿豆苗的存活和株高均产生不良影响^[5]。国内外研究结果表明, 藻类对农药^[6]、偶氮^[7]和酚类^[8]等多种有机污染物都有明显的富集与降解作用。阎海等提出了藻类降解有机物的动力学方程, 并较好地吻合了蛋白核小球藻降解邻苯二甲酸二甲酯的实验结果^[9]。

1 实验部分

1.1 试剂

邻苯二甲酸二乙酯(气相色谱固定液), 密度 1.12g/ml, 纯度 > 99%, 上海试剂一厂生产。

1.2 水中 DEP 浓度测定

对经 0.45μ 滤膜过滤的滤液, 各用 5ml 石油醚分 2 次提取, 以配制的 50mg/L DEP 石油醚溶液作为标准液进行液相色谱测定。在本实验 DEP 浓度范围内平均提取率为 98.5%。

1.3 对照实验

在没有藻存在而其它实验条件完全一样的

情况下, 5d 时间内 50mg/L DEP 溶液浓度仅相对变化 2.4%, 故确信藻和液中总 DEP 浓度的迅速减少是藻类降解作用的结果。

1.4 所用其它材料与研究方法同文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 毒性评价

初步实验结果 96h-EC₅₀约为 75mg/L。正式实验结果见表 1。DEP 浓度对数与机率单位的一元线性回归剂量反应方程(图 1)为:

$$y = 14.324 - 4.895x \quad (r = -0.989)$$

当机率单位 y 为 5 时, DEP 浓度对数 x 等于 1.905, 则 96h-EC₅₀为 80mg/L。对上述方程的 χ^2 检验表明, 查表当自由度为 3 时, $\chi^2_{0.05}$ 为 7.82, 计算 χ^2 等于 3.28, 因为 $\chi^2_{0.05} > \chi^2$, 故剂量反应方程符合要求, 计算出 96h-EC₅₀为 80mg/L 真实可靠。

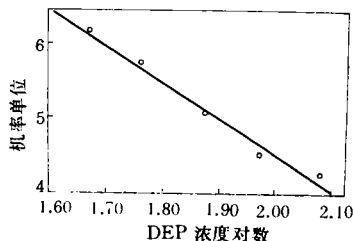


图 1 DEP 剂量反应曲线

表 1 DEP 对蛋白核小球藻的毒性实验结果

DEP 浓度(mg/L)	0	47	60	75	94	119
DEP 浓度对数	0.00	1.67	1.78	* 1.88	1.97	2.08
藻细胞浓度(10^6 /ml)	13.30	10.75	9.25	6.75	3.80	2.95
光密度($OD_{650\text{ nm}}$)	0.350	0.312	0.296	0.181	0.105	0.086
反应率(%)	100.00	87.40	75.20	54.88	30.89	23.98
经验机率单位		6.150	5.678	5.126	4.498	4.259

2.2 富集与降解

实验持续 4d,单位藻湿生物量所富集的 DEP 量、藻浓缩系数(BCF)、藻细胞浓度增长的 Logisitic 曲线和藻、液中总 DEP 浓度随时间的动态变化分别见图 2 至图 5。

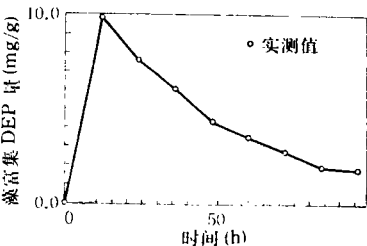


图 2 藻富集 DEP 量的变化

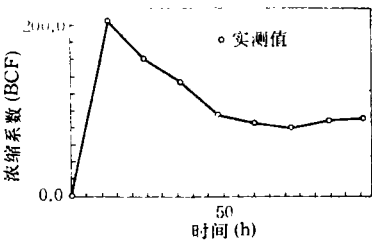


图 3 藻浓缩系数(BCF)的变化

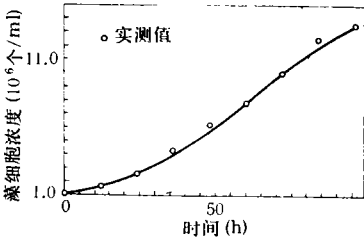


图 4 藻细胞浓度增长的 Logisitic 拟合曲线

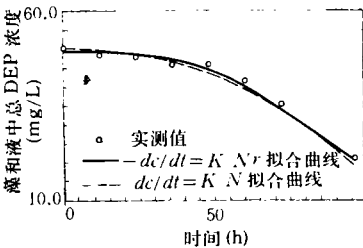


图 5 拟合的蛋白核小球藻降解 DEP 曲线

图 2 和图 3 显示,当蛋白核小球藻初始接触 DEP 后,DEP 在水和类脂相中的热力学分配作用下迅速进入藻体,在 12h 富集量和 BCF 都达到最大,分别为 9.8mg /g 和 205。此后由于蛋白核小球藻已调整适应了 DEP 的存在,其生长已进入生命力旺盛的生长指数期,导致藻迅速对其所富集的 DEP 进行降解和稀释,在 72h 内使藻富集 DEP 量迅速减少,BCF 在 72h 达到最小 80。72h 以后藻生长速度明显趋缓,藻生命力旺盛程度和降解 DEP 能力开始衰弱,导致藻降解其所富集的 DEP 速度相对于水中 DEP 进入藻体的速度下降,故使 BCF 在 72h 以后呈逐渐增加趋势,96h 增加到 91。而藻富集 DEP 量伴随着藻生物量的增加所产生的对 DEP 的稀释作用和对 DEP 的降解仍呈降低趋势,但降低的速度也明显减小。

从藻降解有机物的机理分析,藻类是通过吸取无机营养盐类进行光合作用来合成细胞物质,即光能无机营养。有机物并不是藻类生长的重要营养物质来源,藻类对有机物的降解是藻类所具备的兼性化能有机营养功能作用的结果^[10]。但对微生物来说,有机物是其生命得以维持与发展的物质基础。因此尽管藻类和微生物都能对有机物进行降解,但它们降解有机物的机制是不同的,这种差异必然反映在它们降解有机物动力学的不同。

在生物降解有机物动力学方面,当某种有机物作为某种微生物的主要碳源且其浓度限制微生物的生长时,Monod 一级($-dc/dt=KN$)和二级($-dc/dt=KNC$)动力学方程很好地表达了在充分混合条件下有机物浓度 c 与微生物浓度 N 之间的关系。阎海等通过实验提出了拟合蛋白核小球藻降解邻苯二甲酸二甲酯的二级反应动力

学方程 $(-dc/dt = K N r)^{[9]}$,即有机物的降解速度与藻细胞浓度和反映藻生命力旺盛程度的生长速度 r 的乘积成正比。

拟合的藻细胞浓度 N 的 Logisitic 生长方程(图 4)为:

$$N(10^6/\text{ml}) = 16.50 / (1 + 15.50e^{-0.044t})$$

用此方程计算,藻细胞浓度的计算值与实测值之间的平均相对偏差为 3.5%。

用 Monod 一级反应动力学方程拟合的蛋白核小球藻降解 DEP 方程(图 5)为:

$$c = -19.08 \ln(15.50 + e^{0.044t}) + 103.8$$

用动力学方程 $(-dc/dt = K N r)$ 拟合的降解方程(图 5)为:

$$c = -43.83 / (1 + 15.50e^{0.044t})^2 + 49.8$$

图 5 表明,用 $-dc/dt = K N r$ 动力学方程拟合蛋白核小球藻降解 DEP 过程,计算值与实测值的平均相对偏差为 4.0%,优于 Monod 一级反应动力学方程拟合的计算值与实测值平均相对偏差为 4.9%的结果。

3 结论

(1)DEP 抑制蛋白核小球藻生长的 96h-EC₅₀ 为 80mg/L,远远高于在自然水环境中存在的 83×10^{-9} ^[1]的最高浓度水平。蛋白核小球藻对 DEP 的毒性敏感度低,在自然水环境中的 DEP 浓度范围内对蛋白核小球藻的生长几乎没有影响。

(2)蛋白核小球藻对 DEP 有明显的富集作

用,富集量和浓缩系数都在 12h 达到最大,分别为 9.83mg/g 和 205。此后藻富集量随时间的延长逐渐减小,96h 降到 1.83mg/g,浓缩系数在 72h 以内也呈逐步下降趋势,72h 降到最小 80,72h 以后又随时间的延长逐渐增大,96h 上升到 91。导致浓缩系数发生变化的主要因素是藻在不同生长阶段对 DEP 降解速度发生变化和藻的稀释共同作用的结果。

(3)蛋白核小球藻对 DEP 有明显的降解作用,日平均降解 7.3mg/L DEP,日平均降解率 14.6%。用动力学方程 $(-dc/dt = K N r)$ 拟合降解过程,计算值与实测值之间的平均相对偏差为 4.0%。

参考文献

- 1 叶常明. 环境科学进展. 1993, 1(2):36
- 2 金相灿. 有机污染物污染化学. 北京:清华大学出版社, 1990:266
- 3 David L D et al.. Environmental Toxicology and Chemistry. 1990, 9, 623
- 4 Anders T et al.. Bull. Environ. Toxicol.. 1991, 46:159
- 5 刘小秧等. 中国环境科学. 1993, 12(2):158
- 6 Matsumura F et al.. 国外环境科学技术. 1983, (4): 55
- 7 Liu jinqi et al.. Environ. pollution. 1992, 75:273
- 8 Klekner V et al.. Environ. technol.. 1992, 13(5):493
- 9 阎海等. 环境化学. 1993, 12(5):401
- 10 G·E·福格著,纪明候译. 藻类的新陈代谢. 北京:科学出版社, 1962: 25

《资源环境常用数据手册》

——资源环境科研和管理者的必备工具书

由中国科学技术出版社出版的《资源环境常用数据手册》是集大气、水、土地、自然保护、海洋、城市环境、能源、经济与社会、环境政策与管理以及全球环境问题的常用数据于一体的参考

性工具书,可收到“一册在手,全局在胸”之效。全书 35 万字,定价 10 元(包括邮费)。欲购者请邮局汇款至北京市 2871 信箱《环境科学》编辑部万维纲(邮编:100085),款到发书。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

maximum Pb^{2+} uptake capacity was 88mg/g. *R. nigricans* can be eluted and regenerated with a 0.5mol/L HCl solution and a NaOH solution.

Key words: *Rhizopus nigricans*, adsorption, heavy metals, wastewater treatment.

Adsorption Behaviour of Herbicide Linuron in Soils. Liu Weiping et al. (Dept. of Chem. Zhejiang Univ., Hangzhou 310027); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 16—18

The adsorption behaviour of herbicide linuron in four soils differing in their physico-chemical properties, has been studied using a batch technique. Adsorption data could be fitted to a Freundlich-type equation. The value of the exponent in the fitted Freundlich isotherms varied from 1.11 to 1.28, and K_f varied widely for four soils (from 3.88 to 93.84). Adsorption was found to be better correlated with five times OM% plus Clays% after dividing soil pH value ($r=0.996$). The adsorption from chloroform solution of linuron on Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} and K^+ exchanged bentonite sample was also investigated. The some bonding mechanisms, hydrogen-bond, coordination bond and ionic bond, between herbicide to soil components were supposed.

Key words: linuron, soil, bentonite, humic acids, bonding mechanism.

Application of Ferrous-Hydrogen Peroxide Process for the Treatment of Wastewater from Dye Intermediate DSD Acid Manufacturing Processes. Zhu Wanpeng, Yang Zhihua et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 19—22

A pretreatment method for the biological treatment of wastewater from DSD acid manufacturing processes, a refractory dye intermediate wastewater, based on combined Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation and coagulation-flocculation, has been developed. When the wastewater was treated with Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation ($[Fe^{2+}] = 150\text{mg/L}$, $[H_2O_2] = 7\text{g/L}$) after a flocculation using an organic flocculant TS-1 at a dosage of 3g/L, the overall COD and colour removals were 64% and 62%, respectively. BOD_5 /COD value of the treated wastewater was 0.3. Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation treatment can reduce the solubility of organic molecules with sulfonic group and increase the efficiency of coagulation treatment. The COD and colour removals were both more than 90% when $FeCl_3$ was used as a coagulant which dosages of two stages coagulation were 5g/L and 2g/L after a Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation pretreatment at a H_2O_2 dosage of 2g/L.

Key words: ferrous-hydrogen peroxide, DSD acid,

dye intermediate, wastewater treatment.

Study on the Interaction between *Chlorella pyrenoidosa* Chick and Diethyl Phthalate. Yan Hai, Ye Changming et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 23—25

The standard method of algal bioassay for evaluating toxicity of toxic chemicals was applied and the 96h- EC_{50} of diethyl phthalate (DEP) inhibiting the growth of *Chlorella pyrenoidosa* was calculated as 80mg/L. It was found that *C. pyrenoidosa* was able to accumulate and biodegrade DEP. Accumulated amount of DEP and biological concentration factors (BCF) reached maximum values (9.83 mg/g, 205) at 12 h. As time went on afterward, accumulated amount declined gradually with time and reached a minimum value (1.8 mg/g) at 96 h, and BCF also decreased gradually with time before 72 h and reached minimum (80) at 72 h, but after 72 h, BCF increased gradually with time and reached 91 at 96h. Average biodegraded amount of DEP per day was 7.3 mg/L and average biodegradation rate per day was 14.6%. If using kinetic equation of $-dc/dt = K N r$ to fit the biodegradation process, the average relative deviation between calculated values and observed values was 4.0%.

Key words: *chlorella pyrenoidosa* chick, diethyl phthalate, algal bioassay, accumulation, biodegradation.

Joint Toxicity of Selenium and Fluoride ions to Harpacticoida copepod, *Nitocra spinipes*. Xiu Ruiqin et al. (Institute of Environ. Health and Eng., Chinese Academy of Preventive Medicine, Beijing 100050); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 26—28

The toxicity of selenium and fluoride ions were determined on bioassay of harpacticoida copepod, *Nitocra spinipes*. Median lethal concentration (96h LC_{50}) of selenium and fluoride were 9.2 (7.4—15) mg/L and 290 (284—296) mg/L, respectively. Three combinations of selenium and fluoride were tested (1:10, 1:20, 1:30 ratio of selenium to fluoride). The methods of toxic unit analysis and Marking's additive index were used to evaluate the joint toxicity. The results showed that the joint toxicity of selenium with fluoride ions were antagonism on the harpacticoida copepod.

Key words: selenium, fluoride, joint toxicity, *Nitocra spinipes*.

Treatment of Spent Tetracycline Liquor by Using an