

齐冰,孙省利,赵利容,等.海水中DBP与浮游植物及其影响因子关系的初步研究[J].湖南科技大学学报(自然科学版), 2020,35(4): 103-109. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2020.04.015

Qi B, Sun S L, Zhao L R, et al. A Preliminary Study on the Relationship Between DBP in Seawater and Phytoplankton and Its Influencing Factors [J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2020,35(4):103-109. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2020.04.015

海水中DBP与浮游植物及其影响因子关系的初步研究

齐冰¹,孙省利^{2,3*},赵利容³,孙洁³

(1.广东海洋大学水产学院,广东湛江524088; 2.广东海洋大学海洋资源与环境监测中心,广东湛江524088;
3.广东海洋大学化学与环境学院,广东湛江524088)

摘要:随着塑料特别是微塑料污染的日益加剧,其释放的邻苯二甲酸酯(PAEs)受到了广泛的关注.本文主要探讨PAEs与海洋生态环境的相互影响机制,以邻苯二甲酸丁酯(DBP)为代表,采用实验室模拟方法,研究不同的DBP浓度环境中,DBP、叶绿素a、营养盐、总有机碳(TOC)等理化因子的变化趋势和相关性.结果表明:在4个不同的DBP浓度(0, 1, 3和8 $\mu\text{g/L}$)环境中,DBP与叶绿素a呈负相关关系,此外,在添加DBP与不添加DBP时叶绿素a之间存在显著差异;在DBP与浮游植物的相互影响中,DBP可能起着主导作用;DBP、叶绿素a、营养盐、TOC、盐度等理化因子的相关性分析表明DBP对浮游植物的影响可能是间接影响,DBP可通过对硝化菌、反硝化菌的影响,使得环境中的亚硝酸盐和硝酸盐发生变化,进而影响到浮游植物的生长;水体、悬浮物的DBP含量变化则表明浮游植物对DBP的影响可能来自浮游植物残体的物理吸附作用.本研究为进一步研究PAE在海洋环境中的迁移,以及对海洋生态环境的影响提供重要的参考价值.

关键词:邻苯二甲酸丁酯;叶绿素a;环境因子;相关性

中图分类号:X171 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2020)04-0103-07

A Preliminary Study on the Relationship Between DBP in Seawater and Phytoplankton and Its Influencing Factors

Qi Bing¹, Sun Shengli^{2,3*}, Zhao Lirong³, Sun Jie³

(1. Fisheries College, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;
2. Analytical and Testing Center, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;
3. College of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: With the increasing pollution of plastics, especially microplastics, the phthalates (PAEs) released by them had received widely attention. The interaction mechanism between PAEs and marine ecological environment was explored in this paper. Butyl phthalate (DBP) was used as representative, and laboratory simulation methods were used to study the changes and correlations of physical and chemical factors such as DBP, chlorophyll A, nutrients and total organic carbon (TOC) under different DBP concentrations. The results show that there is a negative correlation between chlorophyll and DBP with different DBP concentrations (0, 1, 3 and 8 $\mu\text{g/L}$). In addition, there is a significant difference between the measured chlorophyll with and without the addition of DBP.

收稿日期:2019-11-16

基金项目:海洋公益基金资助项目(201505027)

*通信作者,E-mail: sunsl@gdou.edu.cn

DBP may play a major role in the interaction between DBP and phytoplankton. Correlation analysis of physical and chemical factors, such as DBP, chlorophyll a, nutrients, TOC and salinity, indicates that the effects of DBP on phytoplankton may be indirect. DBP can change nitrite and nitrate in the environment by affecting nitrifying bacteria and denitrifying bacteria, thereby affecting the growth of phytoplankton. The change of DBP content in water and suspended matter indicates that the effect of phytoplankton on DBP may be attributed to the physical adsorption of phytoplankton residues. This study provides important reference value for further research on the migration of PAE in the marine environment and its impact on the marine ecological environment.

Keywords: Dibutyl phthalate; Chlorophyll a; environmental factors; correlation

邻苯二甲酸酯(PAEs)又称为酞酸酯,酞酸酯类化合物属于低毒类化合物,对人体无皮肤刺激和过敏反应,但其降解代谢慢,容易在环境和生物机体中富集,对环境和生物机体产生慢性毒害作用^[1-3].邻苯二甲酸酯应用于多种塑料制品,起到增塑剂的作用,其使用量随着经济的发展逐年增长,每年的使用量占增塑剂的80%.我国拥有世界上最大的增塑剂市场,占增塑剂总消费量的20%,2013年~2018年,我国增塑剂的消费量以每年4.5%的速度增长^[4-5].由于PAEs不稳定,当塑料制品在环境中老化降解时,受到潮汐、盐度、pH等物理环境因素的影响,更容易向海洋环境中释放^[6-7].邻苯二甲酸酐和多氯联苯均为典型的持久性有机污染物,脂溶性高并且难降解,进入环境后易于在生物体内积累,而浮游植物在水体中属于第一营养级,生物结构简单,PAEs更容易对其产生毒害作用.为此,各国研究员在缩短周期的情况下对其进行高剂量急性毒理学实验^[8-9],以期快速达到目的.任丽君^[10]的研究显示DBP对等鞭金藻和三角褐指藻有致毒效应,能够抑制细胞生长、降低密度,对叶绿素a有不同程度的破坏.随着邻苯二甲酸二丁酯(DBP)暴露质量浓度的增加,藻细胞叶绿素a和类胡萝卜素的含量均显著降低,DBP暴露还能够使绿色巴夫藻的细胞丙二醛(MDA)的含量显著增加^[11].浮游植物和微生物的生命活动需要营养物质,浮游植物在生长繁殖的过程中受到自然因素的影响很大,在不同地区,营养盐有时会成为其限制因素^[12-13],氮磷比不同会造成浮游植物丰度和密度的改变,在生物固氮中,60%由陆生固氮生物完成,40%则是由海洋固氮生物完成的.污染物在较短时间内改变环境的理化条件的同时能够严重干扰微生物与环境间的平衡关系,甚至会削减环境中营养盐的含量^[14-15].

PAEs在环境中的水解、光解的速率非常缓慢,属于难降解物质.因此,微生物降解被认为是自然环境中PAEs完全矿化的主要过程^[16],在耗氧和厌氧情况下都能对DBP产生降解^[17-18].目前,对于DBP的降解研究多集中于微生物^[19-24],研究表明PAEs作为外源污染物进入土壤,导致细菌、真菌和放线菌三大菌群数量显著下降,随着时间的延长,PAEs对土壤菌群的抑制作用减弱,并逐渐恢复到正常水平.目前对于浮游植物的降解作用研究较为匮乏.本研究旨在探讨PAEs与浮游植物间相互作用的机制,为控制PAEs的污染以及治理提供参考.

1 材料与方 法

1.1 实验设计

采集湛江湾沿岸海水,在短时间内用孔径为0.075 mm^[25]的筛网进行过滤,将其中大颗粒悬浮物和浮游动物筛除.将过滤后的海水放置于53 cm×48 cm×48 cm的水族缸内,海水50 L为界.将DBP标准样品(CAS号为84-74-2)用正己烷配制成中间液,以0.5%的丙酮为助溶剂向水体中分别加入浓度不同的DBP,浓度为1, 3, 8 μg/L.将实验分为4组(0, 1, 3, 8 μg/L),每组三个平行,在室内控制光照和温度的情况下进行培养,每天定时对水体进行搅拌.

1.2 样品的采集与分析

样品的采集时间为8:00~9:00,隔天采样,实验周期为10 d.

水样:用1 L的玻璃瓶以五点取样法进行取样,500 mL样品进行水样中DBP含量的测定,另外500 mL用于NO²⁻-N, NO³⁻-N, NH⁴⁺-N, PO₄³⁺-P, SiO₃²⁻-Si, COD, TOC的测定.另取样品对叶绿素a和悬浮物进行测定,各项指标测试参照《海洋检测规范》,DBP含量采用GC-MS-MS检测.

1.3 数据处理与分析

各组数据采用主成分分析(PCA)和相关性分析,使用 SPSS 20.0 对相关数据按照国际通用标准完成.

2 结果

2.1 不同 DBP 浓度环境下 DBP 和叶绿素 a 的特征

正辛醇-水分配系数是决定有机化合物在环境中迁移、转化及在不同圈层交换行为的重要参数^[26],较高的正辛醇-水分配系数促使 PAEs 更容易向沉积物和生物体内扩散、富集,PAEs 在加入到水体后,由于加入的剂量低,与水体中的悬浮微粒相结合,导致初始状态水体中 PAEs 的检测量为 0.157~0.455 μg/L (图 1),全部组别 DBP 含量在第 3 d 开始出现上升现象,第 5 d 达到最大值(1.44~2.96 μg/L),2 d 内下降到平衡状态.

叶绿素 a 含量变化如图 1 所示,实验开始时呈现上升的趋势,最高达到 2.54 mg/L,将 DBP 加入到浮游植物生长的环境中时,DBP 有较高的辛醇分配系数和较小的水溶性,因此较容易迁移到颗粒物表面^[27-28],在第 3 d 开始逐渐下降,最低达到 0.29 mg/L,最后阶段叶绿素 a 有明显的上升趋势,此阶段显示 DBP 可能被吸附于生物表面,对浮游植物的生长产生影响,造成叶绿素 a 的改变.

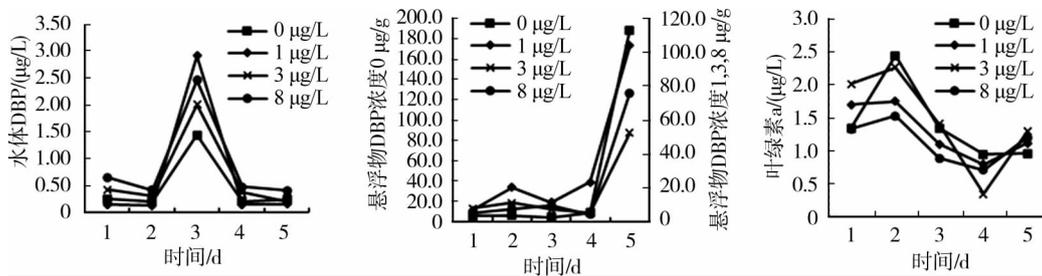


图 1 DBP 与叶绿素 a 浓度变化

对各组 DBP 进行显著性分析(表 1),DBP 浓度为 3, 8,0 μg/L 时,各组的差异显著($p=0.004<0.050$, $p=0.003<0.050$, 双侧),DBP 浓度为 1 μg/L 的组别与 0 μg/L 的组别差异不显著($p=0.197>0.050$, 双侧),随着 DBP 浓度的升高实验组中 DBP 浓度的变化幅度逐渐变大,可见水体中各因素对 DBP 的影响随着浓度的升高而变大.在对叶绿素 a 的显著性分析中(表 2),DBP 浓度为 3 μg/L 的组别与 0 μg/L 的组别差异极显著($p=0.000<0.010$, 双侧),DBP 浓度为 1, 8 与 0 μg/L 组别差异不显著($p=0.354>0.050$, $p=0.056>0.050$, 双侧),但程度上有所差别,3 个组别中,0~3 μg/L 的组别差异最显著,0~8 μg/L 的组别次之,0~1 μg/L 的组别差异不显著.

表 1 各组 DBP 显著性差异分析

| DBP 浓度/ (μg/L) | 均值 | 标准差 | 均值的标 准误差 | 差分的 95% 置信区间 | | 检验值 <i>t</i> | 自由度 <i>df</i> | Sig.(双侧) |
|-------------------|------------|-----------|-------------|--------------|------------|--------------|---------------|----------|
| | | | | 下限 | 上限 | | | |
| 0~1 | -0.230 733 | 0.659 158 | 0.170 194 | -0.595 763 | 0.134 296 | -1.356 | 14 | 0.197 |
| 0~3 | -0.194 667 | 0.218 584 | 0.056 438 | -0.315 715 | -0.073 619 | -3.449 | 14 | 0.004 |
| 0~8 | -0.414 733 | 0.455 690 | 0.117 659 | -0.667 086 | -0.162 381 | -3.525 | 14 | 0.003 |

表 2 各组叶绿素 a 显著性差异分析

| DBP 浓度/ (μg/L) | 均值 | 标准差 | 均值的标 准误差 | 差分的 95% 置信区间 | | 检验值 <i>t</i> | 自由度 <i>df</i> | Sig.(双侧) |
|-------------------|------------|-----------|-------------|--------------|------------|--------------|---------------|----------|
| | | | | 下限 | 上限 | | | |
| 0~1 | 0.115 400 | 0.465 770 | 0.120 261 | -0.142 535 | 0.373 335 | 0.960 | 14 | 0.354 |
| 0~3 | -1.589 967 | 0.582 599 | 0.150 427 | -1.912 600 | -1.267 334 | -10.570 | 14 | 0.000 |
| 0~8 | 0.277 093 | 0.514 097 | 0.132 739 | -0.007 604 | 0.561 791 | 2.087 | 14 | 0.056 |

2.2 不同 DBP 浓度的环境下 DBP 和物化因子的相关性分析

在生态环境下,因子的变化并不是独立的,而是在其他多种因素的协同作用下改变的.对 DBP 与环境

中的物化因子进行 Person 相关性分析(表 3),从表 3 可以看出:3 $\mu\text{g/L}$ 的组别中 DBP 与硝酸盐呈正相关,与亚硝酸盐呈显著正相关($p=0.593<0.010$, 双侧),8 $\mu\text{g/L}$ 的组别中 DBP 与硝酸盐呈显著负相关,与亚硝酸盐呈负相关($p=-0.561<0.010$, 双侧).这 2 组数据显示不同浓度 DBP 对硝酸盐与亚硝酸盐有不同影响.1 $\mu\text{g/L}$ 的组别中 DBP 与硅酸盐呈极显著正相关($p=0.78<0.010$, 双侧),与 COD 呈极显著负相关($p=-0.807<0.010$, 双侧).

表 3 DBP 同水体中环境因子的 Person 分析

| DBP 浓度/ $(\mu\text{g/L})$ | 硅酸盐 | 硝酸盐 | 亚硝酸盐 | 氨盐 | 无机磷 | 无机氮 | COD | 悬浮物 | 盐度 |
|---------------------------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|----------|--------|-------|
| 1 | 0.780** | -0.105 | -0.003 | 0.394 | -0.252 | 0.252 | -0.807** | 0.086 | 0.365 |
| 3 | 0.090 | 0.285 | 0.593* | 0.442 | 0.183 | 0.661** | 0.016 | -0.124 | 0.441 |
| 8 | 0.350 | -0.561* | -0.077 | -0.058 | -0.420 | -0.355 | -0.600* | 0.262 | 0.155 |

2.3 不同 DBP 浓度环境中叶绿素 a 和物化因子的相关性分析

对水体中的叶绿素 a 与环境因子进行 Person 相关性分析(表 4),从表 4 的结果可以看出:0 $\mu\text{g/L}$ 的组别中叶绿素 a 与硅酸盐呈极显著负相关,相关系数为($p=-0.792<0.01$, 双侧),1 $\mu\text{g/L}$ 的组别硅酸盐与叶绿素 a 呈显著负相关($p=-0.639<0.05$, 双侧).硅藻等浮游植物的生长都需要吸收硅,而叶绿素 a 则为浮游植物生物量的重要指标,因此硅藻类浮游植物的生长繁殖消耗硅酸盐,硅酸盐浓度会随浮游植物数量的升高而降低,二者会出现负相关现象,这与前人的研究相符^[29-30],这 2 组结果显示 DBP 与叶绿素 a 的关系相似.叶绿素 a 在 3, 8 $\mu\text{g/L}$ 的浓度下与硝酸盐呈正相关(0.419, 0.153),与亚硝酸盐分别呈正相关和负相关(0.284, -0.239),这有可能是 DBP 在水体中影响 N 元素的转化造成的,在没有外来 N 源的情况下,水体中的 N 元素遵从氮循环规则,氮循环主要依靠微生物来进行.当叶绿素 a 与无机氮、无机磷存在相关性的同时,DBP 与这 2 个因子没有明显相关性,说明 DBP 不能通过这 2 个因子来改变叶绿素 a 的含量.DBP 与 COD 存在相关性(-0.807, -0.600),叶绿素 a 与 COD 无明显相关性,说明 DBP 能够改变水体中的水质,改变水体的还原性物质含量不能通过此因子来影响叶绿素 a.

表 4 Chl-a 同水体中环境因子的 Person 分析

| DBP 浓度/ $(\mu\text{g/L})$ | 硅酸盐 | 硝酸盐 | 亚硝酸盐 | 氨盐 | 无机磷 | COD | 悬浮物 | 盐度 | DBP |
|---------------------------|----------|---------|--------|----------|--------|--------|----------|----------|---------|
| 0 | -0.792** | -0.658* | -0.528 | -0.729* | -0.591 | -0.120 | -0.594 | -0.664* | |
| 1 | -0.639* | -0.085 | -0.393 | -0.730** | -0.074 | 0.324 | -0.232 | -0.667** | -0.568* |
| 3 | -0.494 | 0.419 | 0.284 | -0.777** | 0.337 | 0.234 | -0.727** | -0.699** | -0.132 |
| 8 | -0.469 | 0.153 | -0.239 | -0.200 | 0.331 | 0.187 | -0.471 | -0.244 | -0.510 |

2.4 主成分分析

各指标的主成分因子分析如表 5 所示.DBP 浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ 的组别中,主成分 F_1 的贡献率为 44.864%,包含各项营养盐,在水体中占主导地位;主成分 F_2 的贡献率为 28.350%,包含了无机磷和硝酸盐,可认为是对水体中甲藻类浮游植物的主导成分.1 $\mu\text{g/L}$ 的实验组别中主成分 F_1 的贡献率为 40.911%,同样包含了各项营养盐; F_2 的贡献率为 24.659%,包含了 COD 和 DBP,可认为是有机质对水质的影响.

DBP 浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 的组别中筛选出 4 个主成分, F_1, F_2, F_3, F_4 可以反映各因子信息的 86.935%.主成分 F_1 的贡献率为 40.911%,同样包含了各项营养盐; F_2 的贡献率为 24.659%,包含了 COD 和 DBP,可认为是有机质对水质的影响; F_3 中悬浮物的量所占比重较大,为浮游植物繁殖死亡率; F_4 中硝酸盐比重大,即微生物消化作用,属于生物成分.在实验组中仅有 1 $\mu\text{g/L}$ 的分组中叶绿素 a 同硅酸盐是显著负相关,另外 2 组虽然也呈负相关,但相关性并不大.在对 DBP 与环境因子的相关性进行分析时,发现 DBP 和硅酸盐同样只在 1 $\mu\text{g/L}$ 的分组中呈极显著相关性,由数据可得出 1 $\mu\text{g/L}$ 的 DBP 对水体生物没有太大的影响.

DBP 浓度为 3 $\mu\text{g/L}$ 的组别中筛选出 3 个主成分, F_1, F_2, F_3 能够反映各因子信息的 81.733%. F_1 的贡献率为 46.864%,在五项营养盐、悬浮物和 TOC 上有较大的载荷,为营养物质,叶绿素 a 同硅酸盐无明显的相关性,与对照组和低浓度处理组有很大区别,在此浓度中 DBP 对硅藻类浮游植物有较大的影响,造成硅酸盐在 F_1 主成分中不能成为主导因素; F_2 的贡献率为 23.016%,包含了 DBP 和亚硝酸盐,3 $\mu\text{g/L}$ 浓度下

的 DBP 与亚硝酸盐呈显著正相关,此情况下 DBP 通过改变水体中的亚硝酸盐浓度来影响水质情况,而水体中的亚硝酸盐可以由微生物进行硝化作用来改变,进而影响叶绿素 a 的变化,为微生物影响因素;F₃ 的贡献率为 19.662%,在 COD 上有较高的载荷,属于有机质成分,在水体中 COD 可以反映还原性有机物的含量,叶绿素 a 同 COD 呈显著正相关($p < 0.05$, 双侧),反映出试验期间 DBP 对浮游植物有一定的抑制作用,但不是浮游植物死亡的主要原因。

DBP 浓度为 8 $\mu\text{g/L}$ 的组别中筛选出 3 个主成分, F₁, F₂, F₃ 能够反映各因子信息的 84.242%。F₁ 的贡献率为 42.229%,在硅酸盐、亚硝酸盐、氨氮、TOC、盐度上有较大的载荷,为水体中的营养物质;F₂ 的贡献率为 25.886%,在硝酸盐、无机磷、COD、DBP、无机氮上有较高的载荷,为生物影响成分;F₃ 的贡献率为 16.127%,仅在悬浮物上有较高的载荷,显示 F₃ 是浮游植物的死亡率。在浓度为 8 $\mu\text{g/L}$ 实验组中,叶绿素 a 与各环境因子的相关性不大,此时 DBP 与硝酸盐、COD 呈显著负相关,经过主成分分析, F₂ 的贡献率为 25.886%,包含了硝酸盐、无机磷、COD、DBP,在此浓度下 DBP 通过影响亚硝酸盐转化为硝酸盐这一过程改变水质。

表 5 各指标的主成分因子分析

| 环境因子 | 主成分 | | | | | | | | | | | | |
|---------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|
| | 对照 | | | 1 $\mu\text{g/L}$ | | | | 3 $\mu\text{g/L}$ | | | 8 $\mu\text{g/L}$ | | |
| | F ₁ | F ₂ | F ₃ | F ₁ | F ₂ | F ₃ | F ₄ | F ₁ | F ₂ | F ₃ | F ₁ | F ₂ | F ₃ |
| 叶绿素 a | -0.868 | -0.281 | 0.297 | -0.835 | 0.164 | -0.129 | 0.172 | -0.810 | -0.125 | -0.326 | -0.490 | 0.382 | -0.632 |
| 硅酸盐 | 0.840 | 0.252 | -0.210 | 0.727 | -0.491 | 0.203 | -0.124 | 0.692 | 0.042 | 0.163 | 0.796 | 0.128 | 0.143 |
| 硝酸盐 | 0.602 | 0.619 | 0.029 | 0.165 | 0.021 | 0.581 | 0.746 | -0.667 | 0.639 | 0.015 | -0.479 | 0.630 | 0.506 |
| 亚硝酸盐 | 0.796 | -0.200 | 0.494 | 0.701 | 0.592 | -0.115 | 0.022 | -0.368 | 0.732 | -0.351 | 0.903 | 0.379 | -0.056 |
| 氨氮 | 0.946 | -0.314 | -0.024 | 0.927 | 0.271 | -0.061 | -0.083 | 0.855 | 0.449 | 0.131 | 0.899 | 0.362 | -0.139 |
| 无机磷 | 0.343 | 0.895 | 0.032 | -0.060 | 0.165 | 0.667 | -0.641 | -0.646 | 0.495 | 0.461 | -0.297 | 0.777 | 0.232 |
| TOC | -0.455 | 0.871 | -0.014 | -0.954 | 0.022 | 0.163 | 0.048 | -0.920 | -0.066 | 0.316 | -0.863 | 0.353 | 0.224 |
| COD | 0.288 | 0.451 | 0.629 | -0.261 | 0.916 | 0.007 | -0.133 | -0.495 | 0.286 | 0.615 | 0.276 | 0.922 | -0.029 |
| 悬浮物 | 0.423 | 0.050 | -0.846 | 0.151 | -0.099 | 0.717 | 0.014 | 0.719 | -0.188 | 0.428 | 0.367 | -0.274 | 0.618 |
| 盐度 | 0.906 | -0.391 | 0.097 | 0.892 | 0.263 | -0.096 | 0.064 | 0.849 | 0.357 | 0.135 | 0.907 | 0.124 | -0.182 |
| DBP | | | | 0.607 | -0.746 | -0.186 | -0.080 | 0.176 | 0.807 | -0.282 | 0.176 | 0.807 | -0.282 |
| 贡献率/% | 44.864 | 28.35 | 16.129 | 40.911 | 24.659 | 10.855 | 10.51 | 39.055 | 23.016 | 19.662 | 42.229 | 25.886 | 16.127 |
| 累计贡献率/% | 44.864 | 73.214 | 89.343 | 40.911 | 65.570 | 76.425 | 86.935 | 39.055 | 62.071 | 81.733 | 42.229 | 68.115 | 84.242 |

3 讨论

浮游植物对 DBP 的吸收是一个较长的生理过程,实验阶段 DBP 在水体中扩散,可能水体中的 DBP 开始对浮游藻类产生相应的作用,不同的藻类对 DBP 的反应有所不同,因此叶绿素 a 在实验阶段存在上升趋势,此阶段 DBP 可能被吸附于生物表面,与细胞表面的脂质相结合^[31],破坏细胞膜结构,致使藻类细胞凋亡,将细胞内的叶绿素 a 释放到水体中,在无稳定环境的情况下叶绿素 a 分解,并且 DBP 能够抑制部分藻类生长,同时作为某些藻类的中间产物促进生长^[32]。水体中不仅有浮游植物,还有微生物的存在,可能是水体中的微生物对 DBP 进行降解造成实验环境中 DBP 含量的差异。

水体中的 DBP 在无生物分解的情况下需要数十年的时间才能完成降解,因此,自然界中 DBP 的降解主要靠生物降解来完成^[33]。实验过程中向水体中加入的 DBP 本身就是微量的,在水体中分散后,更容易向悬浮微粒聚集。有研究发现,微生物的存在能够使 DBP 的浓度在加入到水体中短短 2 d 时间内下降到初始浓度的 36%^[34],可见水体中微生物的存在是 DBP 降解的主要因素。DBP 不仅对浮游藻类产生影响,同时对水体中的细菌也会产生抑制作用,近年对 DBP 降解菌的研究逐渐趋于白热化^[35-37]。水体中的浮游植物死亡后产生氨,经过硝化细菌的一系列作用转化成亚硝酸盐,最后转化为硝酸盐^[38-39],有研究表明,环境雌激素可影响铵的氧化过程进而影响消化作用的进程^[40],PAEs 可作为细菌生命活动的氮源,并且随着支链烷基的增长降解速率下降,一定浓度的 DBP 对硝化细菌的生长机能产生破坏,抑制硝化细菌的生长,

中断消化过程,实验组中亚硝酸盐的浓度呈现先上升后下降最后趋于稳定的趋势。

环境中的 DBP 不仅能对生物产生影响,反过来生物也能对 DBP 产生相应的影响作用,微藻表面覆盖有一层复杂的胞外聚合物,这些成分造成藻细胞表面富集大量的羧基和氨基等功能团,不同藻细胞表面的功能团量不同,并且随着体系 pH 的不同,有的接受质子,有的失去质子,形成表面电荷或电势^[41-42],由于电荷之间的相互作用力,不同藻类对 DBP 的富集能力也不同。藻体本身所占的还原性物质所占比重较小,但藻类生长过程中需要还原性物质作为中间代谢物,因此,水体中还原物质向藻类转移。生物的 DBP 的降解并不是一步完成的,而是需要生成中间产物,吸附了 DBP 的生物在其作用下细胞逐渐破坏,形成的残渣由于沉降作用沉于水体底部,经过去微生物的分解作用 DBP 从残渣中释放到水体中,DBP 降解的中间产物发生第二步降解,释放的 DBP 再次被生物所吸附,进行下一步的降解反应。由于加入的剂量低,DBP 与水体中的悬浮微粒相结合,生物体死亡后,残体被分解,DBP 从生物体上转移下来重新进入到水体中,能够使水体中的 DBP 浓度上升,DBP 又趋向于其他存活生物。水体中存在着浮游植物和微生物,微生物对 DBP 进行降解,DBP 的含量受到微生物和浮游植物的影响。

4 结论

1) 在环境中,DBP 与浮游植物存在着相互影响的机制,不同藻类对 DBP 存在着不同的吸附作用,DBP 也因藻类的不同而影响程度不同,在这种相互作用中 DBP 可能起着主导作用。

2) DBP 对浮游植物的影响可能存在着间接影响,DBP 通过对硝化菌、反硝化菌的影响,使得环境中亚硝酸盐和硝酸盐发生变化,进而影响浮游植物的生长。

3) 水体、悬浮物的 DBP 含量变化则表明浮游植物对 DBP 的影响可能来自浮游植物残体的物理吸附作用。

参考文献:

- [1] 马文鹏,周弛.邻苯二甲酸酯类对环境和人体的影响[J].山西建筑,2010(36):358-359.
- [2] 邹颖,刘宁.酞酸酯类化合物的理化性质、环境行为及危害[J].现代畜牧科技,2012(7):237-238.
- [3] 赵文红,厉曙光,蔡智鸣.酞酸酯类增塑剂毒理研究进展[J].环境与职业医学,2003,20(2):135-138.
- [4] 颜庆宁.国内外塑料助剂产业发展状况(一)[J].精细与专用化学品,2014,22(11):10-13.
- [5] 宗华.追踪海洋塑料[J].化工管理,2016(28):61-62.
- [6] Zakari S, Liu H, Li Y X, et al. Transport and sorption behavior of individual phthalate esters in sandy aquifer: column experiments [J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2016, 23(15): 15749-15756.
- [7] 王小逸,林兴桃,客慧明,等.邻苯二甲酸酯类环境污染物健康危害研究新进展[J].环境与健康杂志,2007,24(9):736-738.
- [8] 肖爱风,杨慧丽,安民,等.邻苯二甲酸二丁酯对绿色巴夫藻的生长毒性和干扰效应[J].生态科学,2013,32(4):429-433.
- [9] Corradetti B, Stronati A, Tosti L, et al. Bis-(2-ethylhexyl) phthalate impairs spermatogenesis in zebrafish (Danio rerio) [J]. Reproductive Biology, 2013, 13(3): 195-202.
- [10] 任丽君,刘宪斌,赵兴贵,等.DBP 对球等鞭金藻和三角褐指藻的致毒效应[J].盐科学与化工,2012,41(10):20-23.
- [11] 肖爱风,杨慧丽,安民,等.邻苯二甲酸二丁酯对绿色巴夫藻的生长毒性和干扰效应[J].生态科学,2013,32(4):429-433.
- [12] Philips E J, Cichra M, Havens K, et al. Relationships between phytoplankton dynamics and the availability of light and nutrients in a shallow sub-tropical lake [J]. Journal of Plankton Research, 1997, 19(3): 319-342.
- [13] 周涛,李正魁.太湖浮游植物与营养盐相互关系[J].农业环境科学学报,2013,32(2):327-332.
- [14] 黄小芳,董俊德,张燕英,等.海洋固氮微生物与环境因子关系综述[J].生态学杂志,2012,31(4):1028-1033.
- [15] 乔培培.微生物制剂对海湾沉积物营养盐削减试验研究[D].上海:上海海洋大学,2014.
- [16] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review [J].

Chemosphere, 1997, 35(4): 667-749.

- [17] 鲁翌.邻苯二甲酸酯类化合物好氧生物降解的实验研究[D].武汉:华中科技大学,2009.
- [18] 吴东雷,夏凤毅,王传花,等.邻苯二甲酸酯分子结构与厌氧生物降解相关性研究[J].四川大学学报(自然科学版), 2005,42(6):144-147.
- [19] 李文兰,杨玉楠,季宇彬,等.驯化活性污泥对邻苯二甲酸丁基苄酯的降解[J].环境科学,2005,26(4):156-159.
- [20] 李俊,舒为群,陈济安,等.降解DBP菌株CQ0302的分离鉴定及其降解特性[J].中国环境科学,2005,25(1):48-52.
- [21] 李会茹,曾锋,崔昆燕. *Pseudomonas fluorescens* Z1999降解邻苯二甲酸酯的二级动力学特征[J].环境化学,2005,24(2):69-72.
- [22] 范新会.邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的降解菌JQ-1培养条件优化及酶学性质研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2017.
- [23] Jin L, Chen Y, Yan Z Y, et al. Isolation and Identification of a Di-n-butyl phthalate(DBP)-Degrading Strain H-2 and Its Degradation Characteristics [J]. Food Science, 2014, 35(15):202-206.
- [24] Partinoudi V, Collins M R. Assessing RBF reduction/removal mechanisms for microbial and organic DBP precursors [J]. American Water Works Association Journal, 2007, 99(12):61-71.
- [25] 李欢,张修峰,刘正文.浮游动物调控对浮游藻类的影响[J].生态科学,2014,33(1):20-24.
- [26] Chen J, Quan X, Zhao Y, et al. Quantitative structure-property relationship studies on n-octanol/water partitioning coefficients of PCDD/Fs [J]. Chemosphere, 2001, 44(6): 1369-1374.
- [27] 王宏,叶常明.邻苯二甲酸二丁酯在天然水中的生物降解及其颗粒物界面效应[J].环境科学学报,1995,15(4):393-398.
- [28] Xia X, Wang R. Effect of sediment particle size on polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation: Importance of the sediment-water interface[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(1): 119-125.
- [29] 宋秀贤,俞志明.胶州湾东北部养殖海域夏季营养盐分布特征及其对浮游植物生长的影响[J].海洋与湖沼,2007,38(5):446-452.
- [30] 陈宝红,陈长平,陈金民,等.厦门海域营养盐含量和比率变化及其对浮游植物群落的影响[J].台湾海峡,2012,31(2): 246-253.
- [31] 赵海婷.藻源性内负荷的估算方法及洱海水华发生模拟实验研究[D].合肥:安徽农业大学,2011.
- [32] Hauser R, Calafat A M. Phthalates and human health [J]. Occupational & Environmental Medicine, 2005, 62(11): 806-818.
- [33] 周洪波,胡培磊,刘飞飞,等.DBP降解菌株XJ1的分离鉴定及其降解特性[J].生物技术,2008,18(2):64-67.
- [34] Azarova I N, Parfenova V V, Baram G I, et al. Degradation of bis-(2-Ethylhexyl)phthalate by Microorganisms of the Water and Bottom Sediments of the Selenga River and Lake Baikal under Experimental Conditions [J]. Applied Biochemistry & Microbiology, 2003, 39(6): 585-589.
- [35] 周震峰,张海光,王建超.生物炭对土壤中DBP和DEHP微生物降解的影响[J].湖北农业科学,2016(17):4580-4583.
- [36] 陈艺洋.一株DBP降解菌DNB-S1的降解特性及其摄食行为的研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2016.
- [37] 代沁芸.邻苯二甲酸二丁酯的生物降解以及土壤中关键细菌群落动态解析[D].长沙:中南大学,2010.
- [38] 隗英华,陈利军,武志杰,等.脲酶/硝化抑制剂在土壤N转化过程中的作用[J].土壤通报,2007,38(4):773-780.
- [39] 陈晏,任承钢,杨波,等.内生真菌 *Phomopsis liquidambari* 的腐生效应对土壤N素转化的启动作用[C]//中国微生物学会年会,2013.
- [40] Zielińska M, Cydzik-Kwiatkowska A, Bernat K, et al. Removal of bisphenol A (BPA) in a nitrifying system with immobilized biomass [J]. Bioresource technology, 2014, 171: 305-313.
- [41] 王淑慧,汪靓,李继香,等.微藻污水处理技术及其应用[C]//中国环境科学学会学术年会,2013.
- [42] 傅晓娜,姚刚.微藻污水处理与生物质能耦合技术综述[J].绿色科技,2011(11):100-104.