

脆弱刚毛藻对水体中三种苯系物的去除效果

樊兰英¹, 冯佳¹, 张猛¹, 刘晓铃¹, 李砧², 谢树莲¹

(1. 山西大学 生命科学学院, 山西 太原 030006; 2. 太原师范学院 生物系, 山西 太原 030031)

摘要: 采用 $L_9(3^4)$ 正交设计法, 研究了脆弱刚毛藻 [*Cladophora fracta* (Dillw.) Kuetz.] 对水体中 3 种苯系物苯、甲苯和二甲苯的去除作用。结果表明, 脆弱刚毛藻对苯、甲苯和二甲苯的去除率分别为 46.6%、13.6% 和 7.4%。分析不同处理条件对脆弱刚毛藻对苯去除率的影响, 各因素极差值大小依次为: 温度 > 处理时间 > 藻体重量, 温度是影响去除苯效果的主要因素。在刚毛藻去除甲苯的实验中, 各因素 R 值大小依次为: 处理时间 > 藻体重量 > 温度, 主要影响因素是处理时间。而对于二甲苯, 藻体重量则是最主要的因素。

关键词: 脆弱刚毛藻; 苯; 甲苯; 二甲苯; 污水净化

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2010)03-0073-05

中图分类号: X173

Removal Effect of *Cladophora Fracta* on Benzene, Toluene and Xylene

FAN Lan-ying¹, FENG Jia¹, ZHANG Meng¹, LIU Xiao-ling¹, LI Zhen², XIE Shu-lian¹

(1. School of Life Science, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China;

2. Department of Biology, Normal College, Taiyuan, Shanxi 030031, China)

Abstract: Removal effect of *Cladophora fracta* (Dillw.) Kuetz. on benzene, toluene, and xylene is studied using $L_9(3^4)$ orthogonal design. Results show that the removal rates of benzene, toluene, and xylene are 46.6%, 13.6%, and 7.4%, respectively. The effect of the different processing conditions of *C. fracta* on benzene removal rate is analyzed. Analysis indicates that the temperature is the primary factor of the removing effect and the exposure time and algal weight take the second and third places. For the removal of the toluene, the main factor is the exposure time and the next is the algal weight and temperature. But for xylene, the algae weight is the most important factor.

Keywords: *Cladophora fracta*; benzene; toluene; xylene; waste water decontamination

苯系物包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯等, 是环境中毒性较大的污染物, 多存在于焦化、造纸、橡胶和装饰材料等工业废水中。此类物质往往难于降解, 并具有生物积累性和致癌、致畸、致突变作用或慢性毒性, 有的通过迁移、转化、富集, 浓度水平可提高数倍甚至上百倍, 可对土壤等环境和人类健康造成严重的甚至不可逆的影响与危害, 已被列入中国环境优先污染物黑名单^[1-4]。

藻类植物是水体中主要的初级生产者, 是物质和能量循环的起点。在生长过程中, 藻类植物能吸收水体中的氮、磷、重金属等污染物, 同时进行光合作用, 增加水体中溶解氧, 提高水体的自净能力^[5-8]。特别是一些丝状绿藻植物, 具有个体差异大, 分布广泛, 易于培养和收获, 成本低廉等特点, 在水体环境污染治

理方面已有研究^[9-14], 但有关丝状绿藻对水体中苯系物的作用还未见有报道。

本文以脆弱刚毛藻 [*Cladophora fracta* (Dillw.) Kuetz.] 为实验材料, 研究了不同实验条件下刚毛藻对苯、甲苯和二甲苯的去除作用, 并分析了温度、处理时间和藻体重量对去除效率的影响, 旨在寻找一种绿色除污的方法, 为工业和生活污水中苯系物的消解提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验材料为脆弱刚毛藻, 于 2007 年 5 月采自山西省太原市晋祠公园。采集生长旺盛的脆弱刚毛藻, 用自来水反复清洗, 去除变老发黄的部分和其它杂

收稿日期: 2009-08-31

修回日期: 2009-12-09

资助项目: 山西省科技基础条件平台建设项目“植物对煤矿工业废水污染修复技术平台的建设”(2009091015); 太原市科技计划项目“刚毛藻对工业废水中 BTX 的去除技术”(08121006)

作者简介: 樊兰英(1982—), 女(汉族), 山西省泽州县人, 在读博士, 主要研究方向为污染水体的生态修复。E-mail: zhxui@sxu.edu.cn.

通信作者: 谢树莲(1962—), 女(汉族), 山西省阳泉市人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水生植物资源及利用。E-mail: xiesl@sxu.edu.cn.

质,选择新鲜翠绿、生长良好的藻种在蒸馏水中进行驯化培养,培养条件为人工气候箱,光强 3 000 lx 左右,湿度 35 % ~ 50 %,温度 18 ,光暗周期比为 12 h 12 h。待驯化培养 1 ~ 2 d 后,进行苯系物污染的处理。

1.2 苯系物溶液的配置

精确量取一定体积的苯、甲苯和二甲苯,用无水乙醇配成母液,备用。进行实验时,于 100 ml 容量瓶中用蒸馏水分别稀释到所需浓度。

1.3 实验方法

1.3.1 3 种苯系物的紫外可见吸收光谱 将 3 种苯系物分别溶于无水乙醇,以紫外分光光度计于 230 ~ 290 nm 范围内进行扫描,确定 3 种苯系物的最大吸收波长,扫描结果见图 1。由图 1 可见,苯、甲苯和二甲苯的最大吸收波长分别为 252,258 和 262nm。

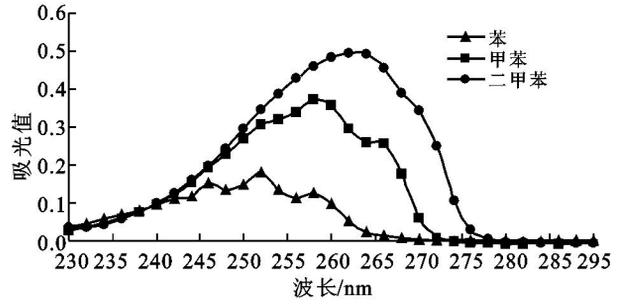


图 1 3 种苯系物的吸收光谱

1.3.2 标准曲线的绘制 根据有关文献^[15-17]和 3 种苯系物在水中的溶解性,设置 7 个浓度梯度的溶液,分别在紫外光区 252,258 和 262 nm 波长下测定其吸光值,得到苯、甲苯和二甲苯的标准曲线及浓度与吸光值的函数关系,如图 2 所示。

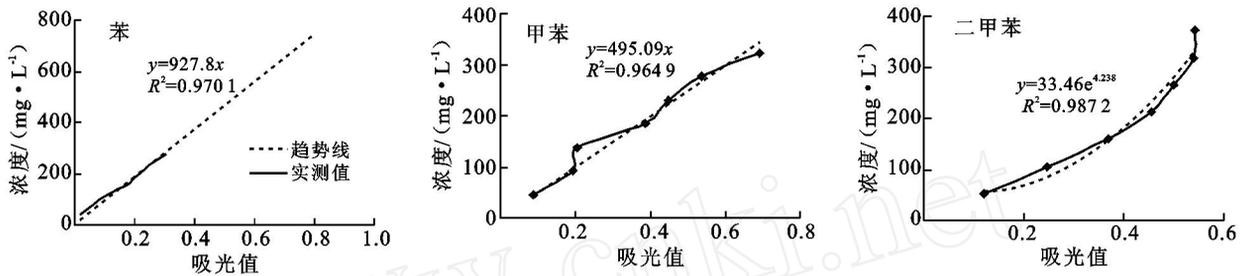


图 2 苯、甲苯和二甲苯的标准曲线

由图 2 可见 3 种苯系物在各自最大吸收波长下与吸光值的函数及对应公式,实验值与趋势线的拟合度均达到 95 % 以上,说明 3 个函数基本能反映实际值的大小。

1.3.3 实验设计 实验设计采用正交设计法, $L_9(3^4)$ 等水平正交设计表^[18-19]。试验设计及其对应处理见表 1。

表 1 $L_9(3^4)$ 正交试验设计及其对应处理

处理组序号	1(温度)	2(处理时间)	3(藻体重量)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			

选取驯化培养后生长旺盛的脆弱刚毛藻,按设计称取不同重量,分别接入不同浓度的苯系物处理液中

(100 ml 的硬质玻璃三角瓶中盛放 50 ml 的处理液),依照处理条件放入人工气候箱中进行培养。培养条件设定为光照 3 000 lx,光源为日光灯,湿度为 35 % ~ 50 %,温度、时间的设定按照正交实验安排而分别设定。定时晃动并随机换动三角瓶的摆放位置,以减少因光照强度不同而带来的实验误差。

每种苯系物的处理分空白对照(只加苯系物,不加刚毛藻,以修正苯系物自然挥发对处理结果的影响)、单种处理(只加刚毛藻,不加苯系物,以修正刚毛藻可能的溶出物对处理结果的影响)和目标处理物处理(加刚毛藻和苯系物)。每个处理设 3 个重复,结果取其平均值。

1.4 实验结果测定

实验结果测定采用紫外分光光度法,所得数据消除空白对照组挥发量和单种处理组溶出物量的偏差。计算公式分别为:

$$C_b = 927.8A_{252} \quad (1)$$

$$C_t = 495.09A_{258} \quad (2)$$

$$C_x = 33.46e^{4.238} A_{262} \quad (3)$$

浓度单位为 mg/L;b 表示苯;t 表示甲苯;x 表示二甲苯;A 表示吸光值)。

2 结果与分析

2.1 刚毛藻对苯的去除效果

本实验中苯的初始浓度为 156.22 mg/L,在此浓度下,苯的挥发性较低,溶解度可达到较高水平。刚毛藻对苯的去除效果见表 2。结果显示,处理后苯浓度最低的是第 5 组,为 58.45 mg/L,去除率达到 46.6%。各因素极差值(R 值)大小依次为温度 > 处理时间 > 藻体重量,说明温度是影响去除效果的主要因素,处理时间次之。

不同温度对刚毛藻去除苯作用的影响见图 3a。可以看出,当温度由 8 增加到 18 时,苯的浓度明显降低。当温度由 18 增加到 28 时,苯的去除率增加,当温度由 18 增加到 28 时,苯的去除率下降。分析其原因可能是因为温度过高会使藻细胞的活力受到抑制,处理能力下降所致。

不同处理时间对刚毛藻去除苯作用的影响见图 3b。可以看出,当处理时间由 1 h 增加到 2 h 时,苯的去除率增加,当处理时间由 2 h 增加到 4 h 时,苯的去除率有所下降。这可能是因为刚毛藻的吸附能力随着时间的延长达到了饱和。

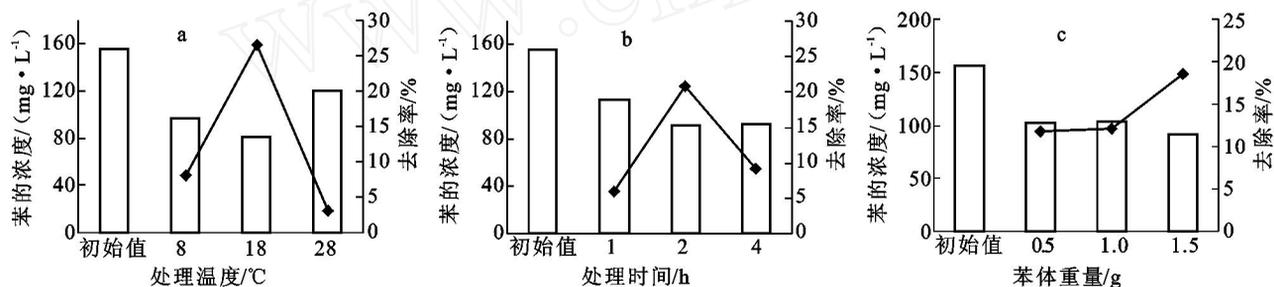


图3 不同温度(a)、处理时间(b)和藻体重量(c)对刚毛藻去除苯效果的影响
(直方图表示苯素物浓度,折线表示共去除率。下同。)

2.2 刚毛藻对甲苯的去除效果

本实验中甲苯的初始浓度为 92.14 mg/L。根据多次预试验发现,如果甲苯含量大于这个浓度,刚毛藻难以承受其毒性,很快死亡。刚毛藻对甲苯的去除效果见表 3。结果显示,处理后甲苯浓度最低的是第 3 组,为 41.09 mg/L,去除率为 13.6%。各因素 R 值大小依次为处理时间 > 藻体重量 > 温度,说明处理时间是影响去除效果的主要因素,藻体重量次之。

不同温度对刚毛藻去除甲苯作用的影响见图 4a。当温度由 8 增加到 18 时,甲苯的去除率增加,当温度由 18 增加到 28 时,甲苯的去除率下降。其原因与前述苯的处理一样,可能是因为温度过高使藻细胞的活力受损所致。

表2 刚毛藻对苯的去除效果

处理组 序号	温度/ (1)	处理时间/h (2)	藻体重量/g (3)	误差 (4)	苯浓度/ (mg·L ⁻¹)
1	8.00	1.00	0.50	—	105.77
2	8.00	2.00	1.00	—	78.86
3	8.00	4.00	1.50	—	106.70
4	18.00	1.00	1.00	—	122.68
5	18.00	2.00	1.50	—	58.45
6	18.00	4.00	0.50	—	61.61
7	28.00	1.00	1.50	—	110.41
8	28.00	2.00	0.50	—	139.17
9	28.00	4.00	1.00	—	109.48
k_1	97.11	112.95	102.18	91.23	—
k_2	80.91	92.19	103.67	83.63	—
k_3	119.69	92.60	91.85	122.85	—
R	38.78	20.76	11.82	39.22	—

注: k_1, k_2, k_3 分别表示各因素不同水平的平均值; R 表示极差。

不同藻重对刚毛藻去除苯作用的影响见图 3c。可以看出,随着藻重由 0.5 g 增加到 1.5 g,刚毛藻对苯的去除率呈上升趋势。说明随着生物量的增大,刚毛藻对苯的去除效果明显上升。

表3 刚毛藻对甲苯的去除效果

处理组 序号	温度/ (1)	处理时间/h (2)	藻体重量/g (3)	误差 (4)	苯浓度/ (mg·L ⁻¹)
1	8.00	1.00	0.50	—	68.32
2	8.00	2.00	1.00	—	65.85
3	8.00	4.00	1.50	—	41.09
4	18.00	1.00	1.00	—	56.94
5	18.00	2.00	1.50	—	44.56
6	18.00	4.00	0.50	—	49.51
7	28.00	1.00	1.50	—	55.45
8	28.00	2.00	0.50	—	63.37
9	28	4.00	1.00	—	42.15
k_1	58.42	60.24	60.40	49.34	—
k_2	50.34	57.93	52.65	56.94	—
k_3	51.32	41.92	47.03	53.80	—
R	8.08	18.32	13.37	7.60	—

注: k 表示各因素不同水平的平均值; R 表示极差。

不同处理时间对刚毛藻去除甲苯作用的影响见图 4b。当处理时间由 1 h 增加到 2 h 时,对甲苯的去除率明显增加,当处理时间由 2 h 增加到 4 h 时,对甲苯的去除率有所下降。这可能是由于刚毛藻的吸附能力有限,随时间的延长藻体吸附的甲苯与周围环境中达到了动态平衡。

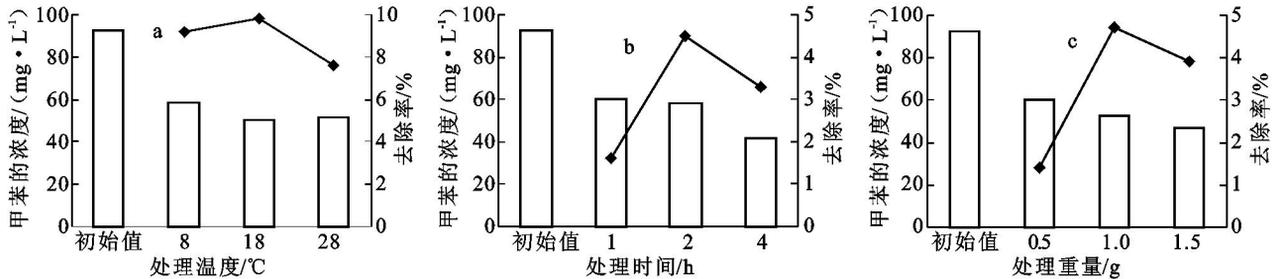


图 4 不同温度(a)、处理时间(b)和藻体重量(c)对刚毛藻去除甲苯效果的影响

2.3 刚毛藻对二甲苯的去除效果

本实验中二甲苯的初始浓度为 106.17 mg/L。刚毛藻对二甲苯的去除效果见表 4。结果显示,处理后二甲苯浓度最低的是第 1 组,为 98.34 mg/L,去除率为 7.4%。各因素 R 值大小依次为藻体重量 > 处理时间 > 温度,说明藻体重量是影响去除效果的主要因素,处理时间次之。

由实验结果可看出,第 2 组和第 3 组处理后的二甲苯浓度甚至大于初始浓度,推测可能是因为二甲苯存在使刚毛藻细胞中一些有机物溶解渗出,而某种物质的吸光值刚好在 262 nm 附近,导致吸光值增加,使计算出的二甲苯浓度大于初始浓度。

表 4 刚毛藻对二甲苯的去除效果

处理组 序号	温度/ (1)	处理时间/h (2)	藻体重量/g (3)	误差 (4)	苯浓度/ (mg·L ⁻¹)
1	8.00	1.00	0.50	—	98.34
2	8.00	2.00	1.00	—	107.58
3	8.00	4.00	1.50	—	109.32
4	18.00	1.00	1.00	—	105.30
5	18.00	2.00	1.50	—	101.06
6	18.00	4.00	0.50	—	100.46
7	28.00	1.00	1.50	—	102.54
8	28.00	2.00	0.50	—	99.10
9	28.00	4.00	1.00	—	105.89
k_1	105.08	102.06	99.30	101.76	—
k_2	102.27	102.58	106.27	103.53	—
k_3	102.51	105.22	104.31	104.57	—
R	2.81	3.16	6.97	2.81	—

注: k 表示各因素不同水平的平均值; R 表示极差。

3 结论

刚毛藻对苯系物具有明显的去除效果,对苯、甲

不同藻体重量对刚毛藻去除甲苯作用的影响如图 4c 所示。由图 4c 中可以看出,藻体重量由 0.5 g 增加到 1.0 g 时,刚毛藻对甲苯的去除率有明显的上升趋势。藻体重量由 1.0 g 增加到 1.5 g 时,对甲苯的去除率有下降的趋势。其原因还有待进一步研究分析。

苯和二甲苯的去除率分别达到了 46.6%、13.6%、7.4%,显示了其作为水质净化材料的优势,其藻体本身生长适应性强,分布广泛,易于培养和收获,成本低廉,在工业和生活污水处理方面具有较大应用潜力。

刚毛藻对 3 种苯系物的去除效率差异很大,去除率与 3 种苯系物的分子量呈负相关。从化学结构方面讲,3 种物质的结构差别在于侧链上甲基的数目,很可能随着目标处理物侧链甲基数目和分子量的增加,其分子穿透藻体细胞或与藻体细胞粘附的能力有所降低。

对于不同的目标处理物,温度、处理时间和藻体重量 3 个影响因子的影响程度不同。刚毛藻去除苯的实验中,各因素 R 值大小依次为温度 > 处理时间 > 藻体重量,温度是影响苯去除效果的主要因素。在刚毛藻去除甲苯的实验中,各因素 R 值大小依次为处理时间 > 藻体重量 > 温度,主要影响因素是处理时间。而对于二甲苯,藻体重量是最主要的因素。

藻类的细胞壁主要是由肽聚糖、磷脂和蛋白质组成,具有黏性,带有一定的负电荷,可提供许多能与有机分子结合的官能团。不同藻类的细胞结构及被吸附的有机分子的性质决定了藻类对不同有机物的去除能力的大小^[20-21]。藻类对有机物质的富集过程首先是有机分子在藻体表面的被动吸附,这一过程可在很短时间内完成,随后藻体表面吸附的分子可能被主动转移至细胞内。刚毛藻对这 3 种苯系物的去除机制还需要深入研究。

[参 考 文 献]

- [1] 吴舜泽,夏青. 中国流域水污染分析[J]. 环境科学与技术, 2000, 89(2): 1-6.

- [2] 孙剑辉,冯精兰,孙瑞霞. GC—MS 分析碱法草浆造纸废水中的有机污染物组成[J]. 中国环境监测,2005,21(1): 53-55.
- [3] 王晓燕,尚伟. 水体有毒有机污染物的危害及优先控制污染物[J]. 首都师范大学学报:自然科学版,2002,23(3):73-78.
- [4] 孔繁翔. 环境生物学[M]. 北京:高等教育出版社,2000: 21-58.
- [5] Adey W, Luckett C, Smith M. Purification of industrially contaminated ground waters using controlled ecosystems[J]. Ecological Engineering Journal of Ecotechnology, 1996, 7: 191-212.
- [6] Sivaci E R, Sivaci A. Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans* [J]. Chemosphere, 2004, 56: 1043-1048.
- [7] 况琪军,马沛明,刘国祥,等. 大型丝状绿藻对 N, P 去除效果研究[J]. 水生生物学报,2004,28(3):323-326.
- [8] Brown M T, Hodgkinson W M. Spatial and temporal variations in the copper and zinc concentrations of two green seaweeds from Otago Harbour, New Zealand[J]. Marine Environmental Research, 1999, 47:175-184.
- [9] 韩仕群,张振华,严少华. 国内外利用藻类技术处理废水、净化水体研究现状[J]. 农业环境与发展,2000,17(1):13-16.
- [10] Olguin E J. Phycoremediation: key issues for cost-effective nutrient removal processes [J]. Biotechnology Advances, 2003,22(1-2):81-91.
- [11] Hoffmann J P. Wastewater treatment with suspended and nonsuspended algae [J]. Journal of Phycology, 1998, 34(5): 757-763.
- [12] Sternberg S P K, Dorn R W. Cadmium removal using *Cladophora* in batch, semi-batch and flow reactors[J]. Bioresource Technology, 2002,81(3):249-255.
- [13] Penar-Castro J M, Martinez-Jeronimo F, Esparzar Garcia F, et al. Heavy metals removal by the microalga *Scenedesmus incrassatulus* in continuous cultures [J]. Bioresource Technology, 2004, 94: 219-222.
- [14] Jalali R, Ghafoorian H. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92B: 253-262.
- [15] 张锦平,李备军,金承志. 纤细裸藻摄取苯、甲苯的原位吸收光谱法[J]. 城市环境与城市生态,1998,11(S1): 46-49.
- [16] Dou J F, Liu X. Biodegradation of benzene series compounds under nitrate reducing conditions[J]. Environmental Science, 2006,27(9):1846-1852.
- [17] 曹红翠. 助色基团对苯及其衍生物的紫外光谱的影响[J]. 甘肃联合大学学报:自然科学版,2005,19(1):34-35.
- [18] 陆元鸿. 数理统计方法[M]. 上海:华东理工大学出版社,2005:162-172.
- [19] 方开泰,马长兴. 正交与均匀实验设计[M]. 北京:科学出版社,2001:83-211.
- [20] Kim D J. Degradation of toluene vapor in a hydrophobic polyethylene hollow fiber membrane bioreactor with *Pseudomonas putida*[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(6):2015-2020.
- [21] Jochmann A, Blessing Michaela, Haderlein Stefan B, et al. A new approach to determine method detection limits for compound-specific isotope analysis of volatile organic compounds [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006,20(24):3639-3648.

欢迎订阅 2011 年《水土保持研究》

《水土保持研究》创刊于 1985 年,双月刊,中文版,属地球科学类期刊。主管单位为中国科学院,由中国科学院水利部水土保持研究所主办。入选《中国科技论文统计源期刊》、《中国科学引文数据库统计源期刊》、《中文核心期刊要目总览》。本刊为 A4 开本,272 页/期。刊号为:ISSN 1005 - 3409, CN6 1 - 1272/P。国内邮发代号:52 - 211,定价:25.0 元/册。

报道内容:土壤侵蚀、旱涝、滑坡、泥石流、风蚀等水土流失灾害的现状与发展动态;水土流失规律研究、监测预报技术研发成就与监测预报结果;水土流失治理措施与效益分析;水土流失地区生态环境建设与社会经济可持续发展研究;计算机、遥感工程、生物工程等边缘学科新技术、新理论、新方法在水土保持科研及其实践中的应用;国外水土流失现状及水土保持研究新动态等。

读者对象:从事水保科技研究、教学与推广的科教工作者及有关行政管理人员;国内外环境科学、地学、农业、林业、水利等相关学科的科教人员及大专院校师生。

地址:陕西省杨陵区西农路 26 号

中国科学院水利部水土保持研究所《水土保持研究》编辑部

邮编:712100

电话:(029)87012705

E-mail:research @ms.iswc.ac.cn

http://www.iswc.ac.cn