

淡水藻类对辛基酚的吸附行为研究

彭章娥¹, 杨海真¹, 汪蓓蓓², 邓南圣²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要: 选取辛基酚(4-OP)作为目标物, 研究了水中2种常见淡水藻(小球藻和鱼腥藻)对辛基酚的吸附. 结果表明, 2种藻对辛基酚的吸附量都很大, 且吸附迅速. 小球藻在混合后的5 min内即吸附了4-OP初始浓度(2 mg/L)的20%, 鱼腥藻在混合后的5 min内即吸附了4-OP初始浓度(2 mg/L)的46%. 吸附在1 h即达到平衡. 模型拟合结果表明, 辛基酚在藻表面的吸附符合Langmuir吸附等温式. 水溶液pH值的变化对吸附的影响很大, 降低pH值有利于2种藻对辛基酚的吸附, pH值对小球藻吸附辛基酚的影响比对鱼腥藻大. 用荧光光谱法研究了藻与辛基酚的相互作用, 结果表明, 藻的加入可使辛基酚荧光强度降低, 随着藻浓度的升高, 藻辛基酚体系荧光强度不变, 荧光光谱向红端移动, 根据此结果推测藻有机污染物体系能更好地利用太阳光中的近紫外光线, 从而促进有机污染物光降解.

关键词: 藻; 吸附; 辛基酚; 吸附等温线; 荧光

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3652-06

Study on the Sorption of 4-Octylphenol by Freshwater Algae

PENG Zhang-e¹, YANG Hai-zhen¹, WANG Bei-bei², DENG Nan-sheng²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: The sorption of 4-octylphenol (4-OP) by two freshwater algae was investigated. Results showed that the sorption of 4-octylphenol by algae was obvious and quick, where 20% of initial 4-OP (2 mg/L) was accumulated by *Chlorella vulgaris* (CV) and 46% initial 4-OP (2 mg/L) was accumulated by *Anabaena cylindrica* (AC) after 5 min incubation. The sorption got equilibrium at 1 h after incubation. Langmuir sorption model was good appropriate type for this sorption. The effect of pH value on CV sorption was obvious than that on AC sorption. The sorption capacity of the biomass of two algae increased with the decrease of pH value. The analyzing of interaction between algae and 4-octylphenol was performed by fluorescence spectrum. Results showed that the algae could weaker the fluorescence spectrum intensity of 4-octylphenol and result in red shift of the maximum absorbance wavelength of mixture solution. Based on the results, it was speculated that algae bound with the contamination could use the near UV region of solar radiation and induced the contamination degradation.

Key words: algae; sorption; 4-octylphenol (4-OP); sorption isotherm; fluorescence

烷基酚聚氧乙烯醚是一类产量迅速增长的重要商用非离子表面活性剂, 广泛应用于工业、农业和日用品等领域^[1, 2], 烷基酚聚氧乙烯醚由辛基酚聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚组成, 这些物质通过污水处理流程后可转化为短链的同族体: 辛基酚和壬基酚等^[3-6], 而辛基酚和壬基酚比其母体化合物的毒性和内分泌干扰活性都更强^[7, 8]. 全球每年大约生产500 000 t 烷基酚聚氧乙烯醚, 这些物质经不同途径排入水体后, 经过生物化学过程转化为辛基酚和壬基酚, 其在水中的浓度可达到显示雌激素效应的浓度. 有研究表明, 在空气、水、土壤、底泥和生物圈中都检测到了辛基酚和壬基酚^[9], 因此烷基酚聚氧乙烯醚及其降解产物的环境风险引起了新的关注.

许多湖泊和水体中都富含各种藻类, 研究表明, 藻能生物吸附与转化水中的很多污染物. 许多研究报道了藻对重金属离子的吸附^[10-17], 也有研究报道

了藻对水中有机污染物的吸附^[18-21]. 关于烷基酚在含藻水环境中的转化和累积的研究不多. 本实验选取辛基酚(4-OP)作为目标物, 研究了水中2种常见淡水藻对辛基酚的吸附效果及影响, 并用荧光光谱法对藻/辛基酚体系进行了表征.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试剂

辛基酚(4-OP) (分析纯, 美国 Sigma 公司), 乙腈 (分析纯, 上海凌峰化学试剂公司), HCl、NaOH (分析纯), 水生4号(HB-4)培养基和SE培养基所需试剂. 实验所用水为去离子水. 以乙腈为助溶剂, 配制200 mg/L 辛基酚(体积分数70%乙腈)储备液.

收稿日期: 2009-01-04; 修订日期: 2009-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20177017)

作者简介: 彭章娥(1970~), 女, 博士, 主要研究方向为水环境化学, E-mail: zhepeng66@gmail.com

1.1.2 仪器和反应装置

高效液相色谱仪:岛津 LG-10ATVP 泵、KR100-5C18 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm)、紫外分光光度计检测器(Waters, USA)、N3000 色谱工作站(浙江大学), LD5-2A 离心机(北京医用离心机厂), pH320-S 精密数字酸度计(梅特勒公司), 电子天平 AY120(日本岛津), F-4500 荧光分光光度计(日本, 日立公司), 恒温振荡器。

1.1.3 藻的培养与处理

实验中选用 2 种藻:鱼腥藻(*Anabaena cylindrica*, AC)和小球藻(*Chlorella vulgaris*, CV), 藻种均购置于中国科学院武汉水生生物研究所。

对于小球藻, 其培养基成分为: 200 mg/L (NH₄)₂SO₄, 30 mg/L [Ca(H₂PO₄)₂ · 2H₂O + CaSO₄ · H₂O], 80 mg/L MgSO₄ · 7H₂O, 100 mg/L NaHCO₃, 25 mg/L KCl, 0.150 mL/L FeCl₃(1%), 2.86 mg/L H₃BO₃, 1.81 mg/L MnCl₂ · 4H₂O, 0.222 mg/L ZnSO₄ · 7H₂O, 0.039 mg/L (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 6H₂O, 0.079 mg/L CuSO₄ · 5H₂O, 0.5 mL/L 土壤浸出液。培养基用 0.1 mol/L Na₂CO₃ 调至 pH 7.0~7.2。

对于鱼腥藻, 其培养基成分为: 250 mg/L NaNO₃, 75 mg/L K₂HPO₄, 75 mg/L MgSO₄ · 7H₂O, 19 mg/L CaCl₂ · 2H₂O, 175 mg/L KH₂PO₄, 25 mg/L NaCl, 0.662 mg/L FeCl₃, 2 mg/L Na₂EDTA, 2.86 mg/L H₃BO₃, 1.81 mg/L MnCl₂ · 4H₂O, 0.222 mg/L ZnSO₄ · 7H₂O, 0.039 mg/L (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 6H₂O, 0.079 mg/L CuSO₄ · 5H₂O, 4 mg/L 土壤浸出液。培养基用 0.1 mol/L Na₂CO₃ 调至 pH 7.0~7.2。

在无菌条件下进行接种, 放入恒温光照培养箱培养, 培养温度 25℃。培养至藻对数生长期及藻浓度较大时(10~14 d), 取出离心(4 000 r/min, 20 min)收集藻体, 并用去离子水离心清洗 3 次, 在显微镜下用血球计数板计藻细胞个数(个体计数法), 该藻备用。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

在 250 mL 锥形瓶中, 用辛基酚储备液和清洗后备用的藻配制一定浓度辛基酚与藻的悬混液(先加辛基酚储备液后加藻), 并用 HCl 和 NaOH 调节到指定的 pH 值, 橡皮塞塞住瓶口置于摇床振荡器上, 实验温度 25℃, 摇床转速 150 r/min。

在吸附平衡时间的试验研究中, 配制加有藻(小球藻或鱼腥藻)和 4-OP 的溶液(先加 4-OP 后加藻),

其中小球藻浓度为 3 × 10⁹ cells/L (或鱼腥藻: 浓度为 4 × 10⁹ cells/L), 4-OP 的初始浓度为 2 mg/L, 溶液 pH 值为 6.5。配制好的样品放在振荡器上振荡 5 h, 取样时间分别是: 0、10、20、30、45、60、120、180、240、300 min。取样后及时离心(3 500 r/min, 22 min), 用高效液相色谱(HPLC)测量其上层清液中底物浓度, 用吸附前后溶液中底物浓度之差计算吸附量, 计算式为:

$$q = \frac{c_0 - c}{C_{algae}}$$

式中, $c_0 - c$ 表示吸附前后溶液中底物浓度之差, C_{algae} 为藻浓度。

在等温吸附实验中, 4-OP 的初始浓度分别为 2、4、6、8、10 mg/L, pH = 6.5, 吸附达到平衡时取样, 底物测定方法同上, 绘制吸附等温线, 并用不同等温吸附方程进行拟合。实验均重复 3 次取平均值, 同时作空白和对照实验。

HPLC 的主要测定条件(参数)为: 280 nm 波长检测, 流动相: 乙腈水(体积比为 85/15), 流速: 1.0 mL/min。在此分析条件下, 所用去离子水中没有辛基酚背景物被检出。

1.2.2 荧光光谱分析

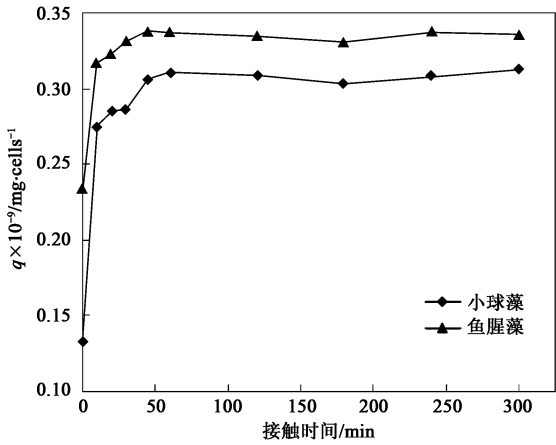
配制不同组分、浓度配比的藻/辛基酚溶液后, 采用荧光发射光谱法对试样进行测定分析。测试条件为: 激发波长 E_x : 277 nm, 扫描速度: 240 nm/min, 狭缝宽度: 5 nm, 扫描范围: 280~500 nm。

2 结果与讨论

2.1 小球藻和鱼腥藻对辛基酚的吸附

2.1.1 吸附平衡时间

小球藻和鱼腥藻吸附辛基酚(4-OP)达到平衡的时间如图 1 所示。可以看出, 2 种藻吸附 4-OP 的速度都很快, 其初始吸附量大。小球藻在混合后的 5 min 内即吸附了 4-OP 初始浓度(2 mg/L)的 20%, 鱼腥藻在混合后的 5 min 内即吸附了 4-OP 初始浓度(2 mg/L)的 46%, 小球藻和鱼腥藻对辛基酚的吸附都在 60 min 达到平衡。单位藻浓度下, 鱼腥藻对辛基酚的吸附量比小球藻大, 这是因为小球藻的藻细胞为球状, 小球藻的直径 < 7 μm^[22], 而鱼腥藻的藻细胞为链珠状, 单个鱼腥藻直径为 10 μm 且链长远高于 10 μm^[23], 因此单个鱼腥藻的细胞表面积大于单个小球藻细胞表面积。2 种淡水藻对辛基酚的吸附大而且迅速, 这种现象说明吸附最初以表面生物吸附为主要途径, 因此速度快。随着时间的延续, 有机



[4 OP]₀ = 2 mg/L, [CV]₀ = 3 × 10⁹ cells/L,
[AC]₀ = 4 × 10⁹ cells/L, pH = 6.5

图 1 藻对 4 OP 的吸附平衡时间

Fig. 1 Adsorption equilibrium of 4-octylphenol on algae

物可向藻细胞内部缓慢迁移, 直至最后达到平衡.

2.1.2 溶液 pH 值对吸附的影响

配制藻和 4 OP 的溶液(先加 4-OP 后加藻), 使 4-OP 的初始浓度为 2 mg/L, 藻的浓度为 3 × 10⁹ cells/L, 调节溶液的 pH 值后放在振荡器上振荡 1 h, 取样后及时离心, 用高效液相色谱测量其上层清液中底物浓度, 计算吸附量. 当 pH 值在 3~ 9 范围内变化时, 藻类对 4-OP 的吸附研究结果如图 2 所示. 结果表明, pH 值是影响藻类吸附辛基酚的一个重要因素. 小球藻吸附辛基酚时受 pH 值变化的影响比鱼腥藻大, 这可能与 2 种藻细胞壁的结构和生理性质的差异有关. 随着 pH 值降低, 2 种藻对 4 OP 的平衡吸附量显著增大, 这说明酸性条件有利于藻对辛基酚的吸附. Igneaul 等^[24]研究表明酸能增强生物膜对亲脂性物质的渗透性, 即低 pH 值增强扩散, 因此酸

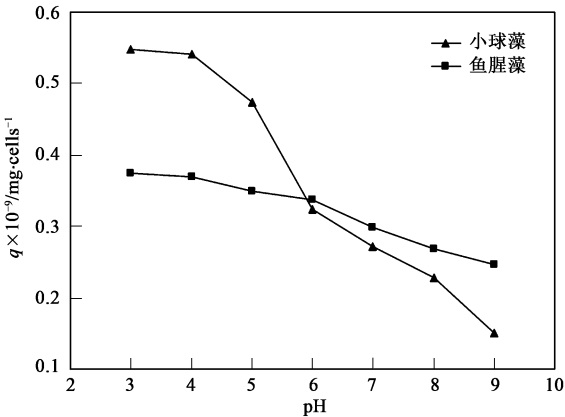


图 2 pH 值对小球藻吸附 4 OP 的影响

Fig. 2 Effects of pH value on the adsorption of 4-octylphenol by *Chlorella vulgaris* (CV)

性条件更利于辛基酚向藻细胞内移动与胞内官能团结合, 增强了细胞内吸附.

2.1.3 藻对辛基酚的吸附等温线

配制加有藻和 4 OP 的溶液(先加 4 OP 后加藻), 使得 4 OP 的浓度分别为 2、4、6、8、10 mg/L, pH = 6.5, 配制好的悬混液放在振荡器上振荡 1 h. 取样后及时离心, 用高效液相色谱测量其上层清液中底物浓度, 计算 q 值.

现有吸附理论主要有: Freundlich 模型、Langmuir 模型和 BET 模型. 通过研究藻对 4 OP 吸附以及与各吸附理论模型拟合, 发现其吸附与 Langmuir 等温吸附模型接近. Langmuir 等温吸附方程为:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta K_{ad} c}$$

式中, θ 表示底物在藻表面的最大吸附量(× 10⁻⁹ mg/cells), K_{ad} 表示底物的吸附常数(L/mg), q 为底物在藻表面的平衡吸附量(× 10⁻⁹ mg/cells), c 为溶液中底物的平衡浓度(mg/L). 用 $1/c$ 对 $1/q$ 作图, 结果如图 3 和图 4. 可以看出, $1/c$ 与 $1/q$ 之间存在很好的线性关系, 由此可以说明 4 OP 在藻表面的吸附符合 Langmuir 等温式. 底物的最大吸附量为直线的

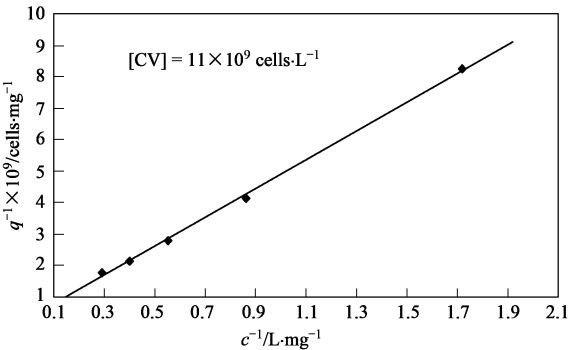


图 3 小球藻对 4 OP 的吸附行为

Fig. 3 Adsorption isotherm of *Chlorella vulgaris* to 4-octylphenol

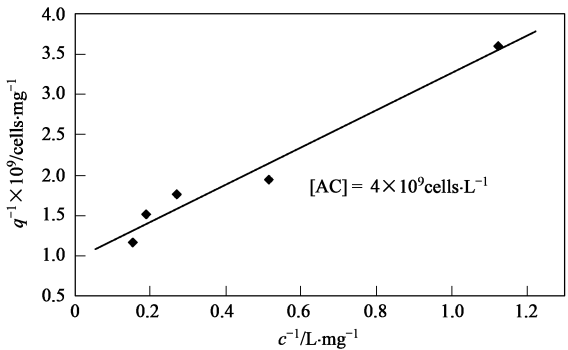


图 4 鱼腥藻对 4 OP 的吸附行为

Fig. 4 Adsorption isotherm of *Anabaena cylindrica* to 4-octylphenol

截距的倒数, 吸附常数为直线的截距/直线的斜率, 4-OP 在小球藻和鱼腥藻表面的等温吸附方程、最大吸附量、吸附常数分别为:

小球藻:

$$\frac{1}{q} = 0.333\,41 + \frac{4.569\,03}{c} \quad (r = 0.999\,21)$$
$$\theta = 2.99 \times 10^{-9} \text{ mg/cells}, \quad K_{ad} = 0.073 \text{ L/mg}$$

鱼腥藻:

$$\frac{1}{q} = 0.958\,33 + \frac{2.313\,43}{c} \quad (r = 0.984\,82)$$
$$\theta = 1.04 \times 10^{-9} \text{ mg/cells}, \quad K_{ad} = 0.414 \text{ L/mg}$$

从上述吸附规律可以推测藻吸附辛基酚以物理吸附为主. 罗岳平等^[25]研究了藻细胞表面的疏水性, 结果表明, 藻在对数生长期时, 藻细胞表面疏水性较大(65%左右), 由于辛基酚也具有强的疏水性和亲脂性($\lg K_{ow} = 4.12^{[26]}$), 因此藻细胞壁能强烈吸附辛基酚. 藻吸附辛基酚的主要途径有离子交换、分子扩散、配合与溶合等. 由于藻细胞壁含脂类、多糖、磷酸化蛋白等^[27], 辛基酚可扩散溶入胞壁脂类分子, 也可能与糖类粘性分子结合, 或进入胞内与胞内官能团(如叶绿体等)配合. 由于活体细胞表面生物吸附较复杂, 关于细胞壁吸附有机污染物的机制尚待进一步探索.

2.2 藻和辛基酚相互作用的荧光分析

从吸附研究中得到了 2 种藻对辛基酚的吸附规律, 为进一步了解 2 种藻和辛基酚间的相互作用, 考查其吸附前后的光谱差异, 本实验选用荧光光谱法来初步研究其光谱变化规律.

2.2.1 辛基酚的荧光光谱分析

以乙腈为助溶剂(乙腈体积分数为 1.6%) 配制辛基酚的水溶液, 辛基酚浓度分别为 0、0.5、1、2、3 mg/L, pH 值为 6.5, 将配制好的溶液分别进行荧光扫描, 其结果如图 5 所示. 辛基酚在 306 nm 处有个明显的荧光峰. 随着辛基酚浓度升高, 此峰的峰面积和峰高增大.

为了研究加入溶剂乙腈对于 4-OP 荧光峰是否影响, 分别配制了含不同浓度乙腈的 4-OP 水溶液作荧光扫描, 所配各溶液中 4-OP 的浓度相同(2.0 mg/L), 其结果如图 6 所示, 当乙腈浓度(体积分数)在 0.4% ~ 2.4% 范围时, 乙腈浓度的改变对于 4-OP 的荧光峰没有影响.

2.2.2 藻浓度变化对 4-OP 荧光光谱的影响

固定 4-OP 的初始浓度为 2.0 mg/L, pH 值为 6.5, 乙腈体积分数为 1.6%, 分别配制含辛基酚和不

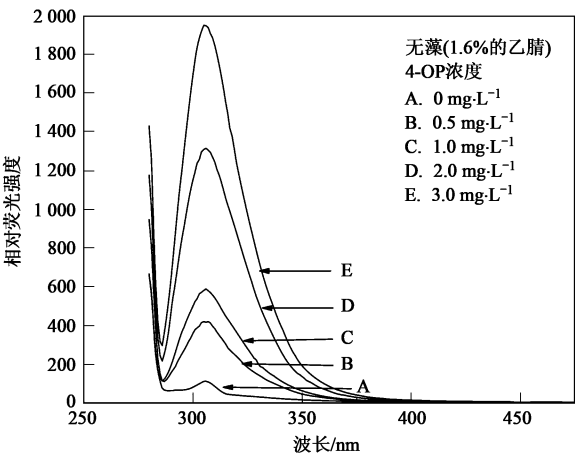


图 5 4-OP 的荧光图
Fig. 5 Fluorescence spectrum of 4-octylphenol

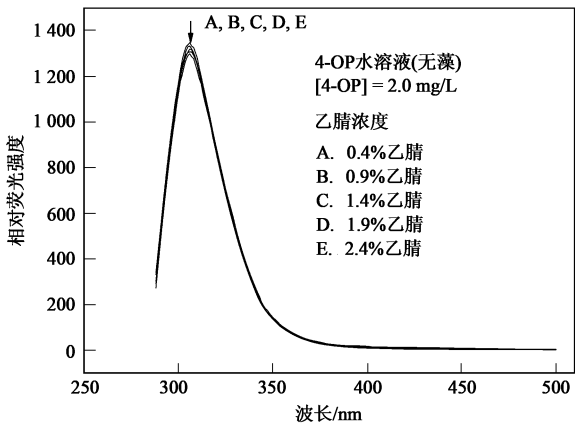


图 6 乙腈浓度变化对于 4-OP 荧光峰的影响
Fig. 6 Effect of acetonitrile on the fluorescence spectrum of 4-octylphenol

同浓度藻的悬混液, 各悬混液分别振荡 1 h 后扫描, 其荧光光谱如图 7 和图 8 所示. 当 4-OP 的初始浓度一定时, 藻的加入使悬混体系荧光强度下降, 这种荧光强度的改变说明藻和辛基酚产生了相互作用: 即

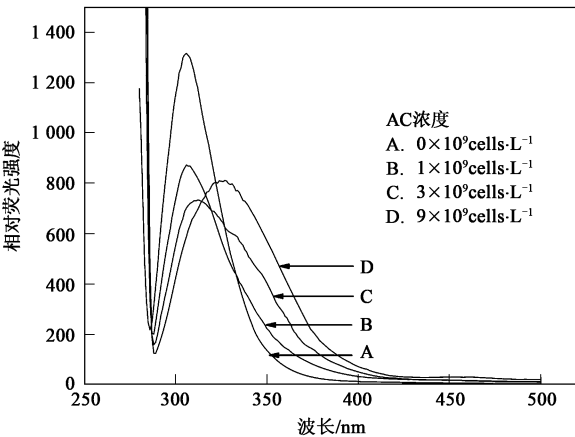


图 7 鱼腥藻浓度变化的影响
Fig. 7 Effect of concentration of *Anabaena cylindrica*

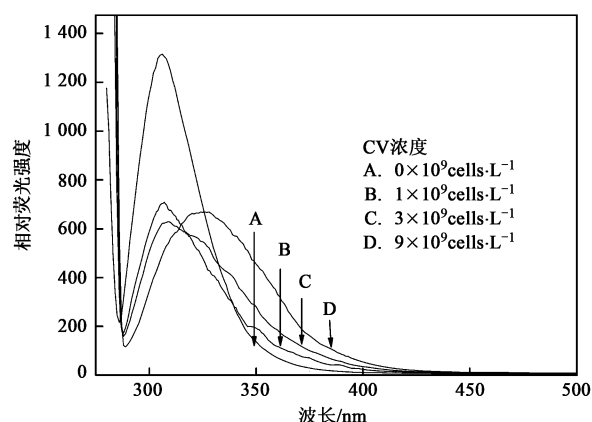


图 8 小球藻浓度变化的影响

Fig.8 Effect of concentration of *Chlorella vulgaris*

发生了能量或电子转移, 或者发生了配合作用. 随着藻浓度增大, 体系的荧光强度基本不变, 荧光峰发射波长向红端移动, 藻的加入使体系荧光红移. 根据此结果推测藻-辛基酚悬混体系能更好地利用太阳光中的近紫外光线, 这种现象表明了藻是促进有机污染物光化学转化的一个可能原因.

3 结论

(1) 研究表明小球藻和鱼腥藻都能吸附 4-OP, 且吸附量较大, 吸附速度快, 吸附在 1 h 即达到平衡. 吸附等温式拟合研究表明, 4-OP 在藻表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式. 小球藻对 4-OP 的最大吸附量和吸附常数分别为 $\theta = 2.99 \times 10^{-9} \text{ mg/cells}$, $K_{ad} = 0.073 \text{ L/mg}$; 鱼腥藻对 4-OP 的最大吸附量和吸附常数分别为 $\theta = 1.04 \times 10^{-9} \text{ mg/cells}$, $K_{ad} = 0.414 \text{ L/mg}$. 藻吸附辛基酚受 pH 值变化的影响很大, 低 pH 值条件有利于藻吸附辛基酚. pH 值的变化对小球藻的影响比对鱼腥藻显著, 这可能与 2 种藻细胞壁的结构和生理性质的差异有关.

(2) 藻和辛基酚混合后, 藻-辛基酚体系的荧光强度下降, 说明藻和辛基酚产生了相互作用: 即发生了能量或电子转移, 或者发生了配合作用. 随着藻浓度升高, 混合体系荧光强度基本不变, 荧光峰发射波长向红端移动, 这表明藻的加入使体系荧光红移. 根据此结果推测藻-辛基酚体系能更好地利用太阳光中的近紫外光线, 这种现象表明了藻促进有机污染物光化学转化的一个可能原因. 溶液中存在的微量溶剂乙腈对于辛基酚荧光光谱没有影响.

参考文献:

[1] Warhurst, A. M. An environmental assessment of alkylphenol

ethoxylates and alkylphenols [R]. London, UK: Friends of the earth Scotland and friends of the earth England, 1995.

- [2] Tsuda T, Takino A, Muraki K, *et al.* Evaluation of 4-nonylphenols and 4-tertoctylphenol contamination of fish in rivers by laboratory accumulation and excretion experiments [J]. *Water Res*, 2001, **35** (7): 1786-1792.
- [3] Nimrod A C, Benson W H. Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates [J]. *Crit Rev Toxicol*, 1996, **26**: 335-364.
- [4] Renner R. European bans on surfactant trigger transatlantic debate [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 316A-320A.
- [5] Ahel M, Giger W, Schaffner C. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in rivers [J]. *Water Res*, 1994, **28**: 1143-1152.
- [6] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, *et al.* Toxicity on crustaceans and endocrine disrupting activity on *Saccharomyces cerevisiae* of eight alkylphenols [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**: 135-143.
- [7] Giger W, Brunner P H, Schaffner C. 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants [J]. *Science*, 1984, **225**: 623-625.
- [8] Rudel R A, Melly S J, Geno P W, *et al.* Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on cape cod, Massachusetts [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**: 861-869.
- [9] Ying G G, Williams B, Kookara R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review [J]. *Environ Int*, 2002, **28**: 215-226.
- [10] Aksu Z, Kutsal T. A bioseparation process for removing lead (II) ions from waste water by using *C. vulgaris* [J]. *J Chem Tech Biotechnol*, 1991, **52**: 109-118.
- [11] Gonzalez-Davila M, Santana-Casiano J M, Perez-Pena J, *et al.* Binding of Cu(II) to surface and exudates of the alga *dunaliella tertiolecta* in seawater [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**(2): 289-301.
- [12] Zhou J L, Huang P L, Lin R G. Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae [J]. *Environ Pollut*, 1998, **101** (1): 67-75.
- [13] Pagnanelli F, Petrangeli-papini M, Toro L, *et al.* Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: Biomass characterization and biosorption modeling [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**: 2773-2778.
- [14] Klimmek S, Stan H J, Bunke A W G, *et al.* Comparative Analysis of the Biosorption of Cadmium, Lead, Nickel, and Zinc by Algae [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**: 4283-4288.
- [15] Al-Qunaibit M, Khalil M, Al-Wassil A. The effect of solvents on metal ion adsorption by the alga *Chlorella vulgaris* [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**: 412-418.
- [16] Romera E, Gonzalez F, Ballester A, *et al.* Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae [J]. *Bioresour Technol*, 2007, **98**: 3344-3353.
- [17] Herrero R, Lodeiro P, Rojo R. The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution [J]. *Bioresour Technol*, 2008, **99**: 4138-4146.

[18] 陆贤昆, 李静, 王臻, 等. 几种海洋微藻对水中三丁基锡化合物的迁移和转化作用[J]. 环境科学学报, 1994, 14(3): 341-348.

[19] 陈勇生, 闫姝, 孙启俊, 等. 酚类化合物的生物吸附特征与其结构关系[J]. 中国环境科学, 1998, 18(3): 248-251.

[20] 李定坚, 徐明芳, 许忠能, 等. 不同环境下镉对小球藻吸收磷速率的影响[J]. 海洋科学, 2006, 30: 25-30.

[21] Correa-Reyes G, Viana M T, Marquez-Rocha F J, et al. Nonylphenol algal bioaccumulation and its effect through the trophic chain [J]. Chemosphere, 2007, 68: 662-670.

[22] Khoshmanesh A, Lawson F, Prince I G. Cell surface area as a major parameter in the uptake of cadmium by unicellular green microalgae [J]. Chem Eng J, 1997, 65: 13-19.

[23] Zepp R G, Schlotzhauer P F. Influence of algae on photolysis rates of chemicals in water [J]. Environ Sci Technol, 1983, 17: 462-468.

[24] Igneaul B, Ercot A, Afleur M, et al. Permeability changes in model and phytoplankton membranes in the presence of aquatic humic substances [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 3907-3913.

[25] 罗岳平, 马剑敏, 李益健, 等. 小球藻表面疏水性的研究[J]. 应用与环境生物学报, 1999, 5(5): 491-495.

[26] 日本国立环境研究所(NIES). 内分泌干扰物数据库: 辛基酚[EB/OL]. <http://www.nies.go.jp/edc/edcdl/HomePage-e/medl/chem/chempdf/chem7-2.pdf>.

[27] Sheng P, Ting Y, Chen J, et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms [J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 275: 131-141.