

湿地水环境中采集的生物膜吸附铅和镉的特性

董德明, 李鱼, 花修艺, 张菁菁, 杨帆(吉林大学环境科学与工程系, 长春 130023, E-mail: dmdong@mail.jlu.edu.cn)

摘要: 利用向海自然保护区湿地水环境中直接采集的生物膜进行了铅、镉的吸附实验发现, Freundlich 和 Langmuir 方程均可描述生物膜吸附铅、镉的热力学过程. 在所研究的浓度范围内, 生物膜吸附铅的能力($1.55 \sim 8.25 \mu\text{mol/g}$) 大于吸附镉($0.66 \sim 3.03 \mu\text{mol/g}$) 的能力, 而且随着生物膜浓度的增加, 生物膜吸附铅、镉的最大吸附量呈下降趋势, 并具有显著的相关性 ($n=5$, $p=0.10$, 0.05).

关键词: 湿地水环境; 生物膜; 铅; 镉; 吸附

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)01-04-0131

Characteristics of Pb and Cd Adsorption to Surface Coatings Sampled in the Aquatic Environment of Wetland

Dong De ming, Li Yu, Hua Xiuyi, Zhang Jingjing, Yang Fan(Department of Environmental Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130023, E-mail: dmdong@mail.jlu.edu.cn)

Abstract: Pb and Cd adsorption to surface coatings sampled directly in Xianghai was carried out. It was found that both Freundlich and Langmuir isotherms could be used to describe Pb and Cd adsorption to surface coatings, and adsorption of Pb to surface coatings was greater ($1.55 \sim 8.25 \mu\text{mol/g}$) than that of Cd ($0.66 \sim 3.03 \mu\text{mol/g}$). Meanwhile, the maximum adsorption of Pb and Cd to surface coatings decreased in increasing of contents of surface coatings with significant correlation ($n=5$, $p=0.10$, 0.05).

Keywords: aquatic environments in wetland; surface coatings; lead; cadmium; adsorption

自然水体中生物膜存在于河流、湖泊、湿地环境中岩石和表层沉积物表面上, 并由地球上不同种类的微生物组成^[1,2]. 研究表明, 生物膜对痕量重金属在水环境中的行为具有重要影响, 特别是膜上金属氧化物, 如铁氧化物、锰氧化物等^[3~6]. 但由于自然水体中直接采集的生物膜在实验过程中的计量、活性存在一定的问题, 研究人员多采用简易人工培养装置进行水环境中生物膜的培养^[1~4], 研究生物膜的吸附特性, 但这一方法需要较长的培养生物膜时间. 另外, Farag 等人利用水环境中直接采集的生物膜进行了重金属含量的测定, 但该实验是在生物膜样品冻干情况下完成的, 破坏了生物膜的活性^[2]. 本研究利用直接采集的方法获得的生物膜进行重金属的吸附实验, 获得生物膜吸附痕量重金属的特性.

1 实验部分

1.1 生物膜的取样方法和主要化学组分测定

将附着生物膜的岩石从岸边水中取出, 利用酸洗过的塑料器具轻轻地生物膜刮入酸洗过的、盛有微量矿物盐(Minimal mineral salts, MMS) 溶液^[4](见表 1) 的塑料瓶内, 在短时间内转移到实验室.

将采集到的生物膜过 10 目筛, 去除杂质, 并利用沉淀法去除沙石. 用搅拌器搅拌生物膜悬浊液, 均匀后取不同体积(2.0, 3.5, 5.0, 8.0, 10.0 mL, 以下同) 的悬浊液用定量滤纸过滤, 测不同体积的悬浊液干重. 另取搅拌均匀的、不同体积的生物膜悬浊液, 移入 100 mL 酸洗过的塑料瓶中, 加入 50 mL 15% HNO_3 溶液, 在振荡器上摇动处理 24h^[4], 用 WYX-9004 型 FAAS

基金项目: 中国科学院长春地理研究所湿地过程与环境开放实验室基金资助.

作者简介: 董德明(1957~), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境中痕量金属形态及其迁移转化规律的研究.

收稿日期: 2002-01-16; 修订日期: 2002-05-10

(沈阳仪通仪器有限公司)测处理后滤液中金属铁、锰的含量^[4~6,9].生物膜的有机质总量用化学耗氧量(COD)来衡量.COD的测定采用美国标准方法#5220^[7].

表 1 金属吸附实验中使用的 MMS 溶液组成
Table 1 Composition of MMS solution used in metal adsorption experiments

MMS 溶液组成	浓度 / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	MMS 溶液组成	浓度 / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200	KNO_3	150
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140	NaHCO_3	10
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	910	KH_2PO_4	5

1.2 不同浓度的生物膜吸附铅、镉的实验

各取不同体积的、搅拌均匀的生物膜悬浊液于 100 mL 干燥的、经酸洗过的塑料瓶中,用 MMS 溶液配制 6 种浓度(2~20 $\mu\text{mol/L}$)的铅、镉吸附溶液($\text{pH}=6.0\pm0.1$)各 80 mL,用 0.01 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 调节并保持吸附液 $\text{pH}=6.0\pm0.1$, 25℃下连续振荡 24h^[4~6], 进行吸附实验.

用 WYX-9004 型 FAAS 测吸附前溶液中铅、镉的初始浓度.吸附平衡后,用沈分 SML-III 型石墨炉原子化装置测经 0.45 μm 滤膜过滤后的平衡溶液中铅、镉的含量,并利用差减法计算被生物膜吸附的铅、镉的量.

2 结果与讨论

2.1 不同浓度的生物膜的计量

利用生物膜培养装置载物片的面积及培养时间可以表达自然水体中培养的生物膜的相对量^[4~6],而直接采集的生物膜则不同,由于其本身的不均匀性,难以进行定量的重金属吸附实验.表 2 列出了直接采集的生物膜搅拌均匀后,悬浊液体积与净重之间的关系.由表 2 可以看出,搅拌均匀的生物膜悬浊液取样体积与其净重之间存在着显著的相关性,而且样品之间的偏差较小,说明可以用搅拌均匀的生物膜悬浊液的体积来表示生物膜的重量或浓度,定量地进行铅、镉的吸附实验.

2.2 生物膜中主要化学组分的含量

自然水体中生物膜主要化学组分包括金属

氧化物(铁、锰氧化物等)和有机质等^[6].其中,金属氧化物(主要是铁、锰氧化物)在影响水环境中痕量重金属迁移转化过程中起主要作用^[3~6].在向海湿地水环境中,直接采集的生物膜中铁氧化物含量($9077\pm376\text{mg/kg}$)远远大于锰氧化物含量($523\pm17\text{mg/kg}$),是锰氧化物含量的近 20 倍;有机质含量为 $24661\pm1451\text{mg/kg}$.

表 2 生物膜悬浊液取样体积与生物膜净重相关性

Table 2 Correlation between sample volumes and net weights of surface coatings used in the form of suspended solutions

生物膜悬浊液体积/ mL	生物膜净重(1)/ g	生物膜净重(2)/ g	生物膜净重平均值/ g	偏差/ g
2.0	0.0284	0.0282	0.0283	0.0001
3.5	0.0470	0.0438	0.0454	0.0006
5.0	0.0742	0.0630	0.0686	0.0056
8.0	0.1022	0.1034	0.1028	0.0006
10.0	0.1287	0.1251	0.1269	0.0018

生物膜净重与体积的相关性
 $Y=0.0124X+0.0039\quad(r=0.9991)$

2.3 生物膜浓度与吸附平衡溶液中铅、镉浓度的关系

如图 1、图 2 所示,生物膜的浓度对吸附平衡溶液中镉、铅的浓度影响很大.对于同一初始浓度的镉、铅吸附溶液,随着生物膜浓度的增加,吸附平衡溶液中镉、铅的浓度逐渐降低,且生物膜的浓度与吸附平衡溶液中镉、铅的浓度之间具有显著的线性关系,这是由于随着吸附剂的增加,越来越多的镉、铅被吸附到生物膜上,造成了吸附液中镉、铅的浓度越来越低.同样,一定量的吸附剂,其吸附重金属的能力有一定的最大限度.对于同一浓度生物膜的吸附溶液而言,吸附平衡溶液中镉、铅的浓度随着镉、铅初始浓度的增加而增加.

2.4 生物膜浓度对铅、镉最大吸附量的影响

(1)不同浓度的生物膜吸附铅、镉的热力学特性 本文利用 Freundlich 和 Langmuir 方程来描述不同浓度的生物膜吸附铅、镉的热力学特性^[4,5,9].表 3 列出了镉、铅在湿地水环境采集的生物膜中吸附热力学数据经 Freundlich 和 Langmuir 方程拟合的结果.

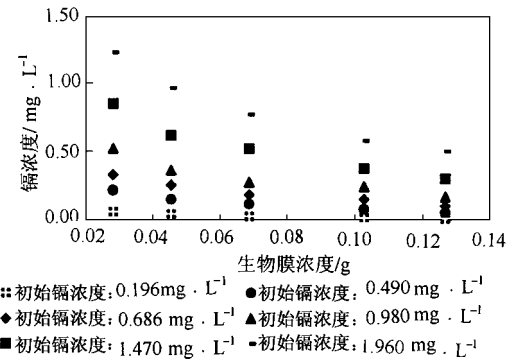


图 1 生物膜浓度对吸附平衡溶液中镉浓度的影响
Fig.1 Effect of concentrations of surface coatings on Cd concentrations in equilibrium solutions

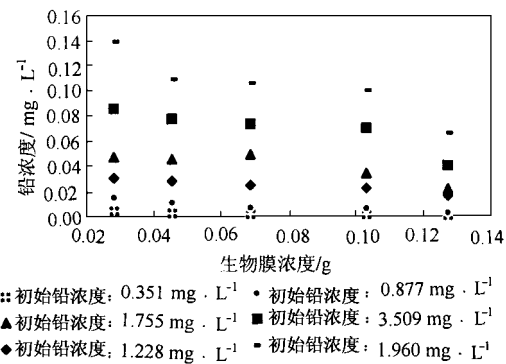


图 2 生物膜浓度对吸附平衡溶液中铅浓度的影响
Fig.2 Effect of concentrations of surface coatings on Pb concentrations in equilibrium solutions

由表 3 可见,镉、铅在生物膜上吸附可以用 Freundlich 和 Langmuir 方程描述($n = 6, p < 0.01$).方程中 K_d 和 $\Gamma_{\max}$ (最大吸附量)均可表示生物膜吸附铅、镉的能力,以 $\Gamma_{\max}$ 为例,湿地水环境中直接采集的生物膜吸附铅的最大吸附量大约是镉的 4 倍左右,这一比值低于培养的生物膜吸附铅、镉能力的比值(近 10 倍). Dong 等人分别利用选择性萃取技术及相关性分析方法研究了培养的生物膜吸附铅、镉的规律:培养的生物膜吸附铅、镉主要是由膜上铁氧化物、锰氧化物控制的,铝氧化物和有机质的相对作用较小,且吸附铅主要是由膜上锰氧化物控制,吸附镉则主要是由膜上铁氧化物控制^[4-6,8]. 培养的生物膜膜上铁、锰含量比例约为 3 ~ 10^[4,5],而直接采集的生物膜膜上铁、锰含量比

例约为 18,这一差别可能是造成自然水环境中直接采集的生物膜与培养的生物膜吸附铅、镉能力的相对差异的主要原因.此外,直接采集的生物膜膜上有机质含量与自然水体中培养的生物膜膜上有机质含量(13157 ~ 30568 mg/kg)虽然比较接近^[6],但其对吸附铅、镉的相对贡献还有待于进一步的研究.

(2) 生物膜浓度与铅、镉最大吸附量之间的关系 以 $\Gamma_{\max}$ (mg/g) 代表生物膜吸附铅、镉的最大吸附量,由表 3 还可以看出,在实验条件下 (pH = 6.0 ± 0.1, 25 °C),在所研究的浓度范围内,随着生物膜浓度的增加,铅、镉的最大吸附量逐渐降低(见图 3),且生物膜浓度与铅、镉的最大吸附量之间存在着显著的线性关系,其中与铅的最大吸附量之间相关系数为 0.8590,与镉的最大吸附量之间的相关系数为 0.8994. Lion 等人在研究河口地区颗粒物吸附痕量金属的特性实验中,颗粒物质的浓度与被吸附金属(镉)的吸附百分比之间也存在着显著的线性关系^[10],说明吸附剂的浓度对吸附质的最大吸附量影响很大.

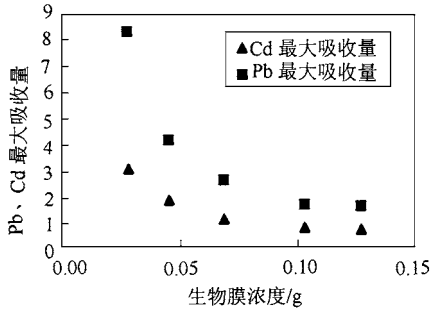


图 3 生物膜浓度与铅、镉最大吸附量的相关性
Fig.3 Correlation between concentrations of surface coatings and the maximum adsorption of Pb and Cd

(3) 生物膜浓度与 K 值之间的关系 K 值 (Langmuir 方程)的物理意义是生物膜吸附铅、镉的量达到铅、镉的最大吸附量一半时,吸附溶液中铅、镉的浓度;达到吸附平衡时,吸附溶液中铅、镉的浓度即为平衡浓度.如图 4 所示,生物膜浓度与生物膜吸附铅、镉的 K 值之间相关性显著($n = 5, p = 0.01$),生物膜吸附铅的 K 值远大于吸附镉的 K 值,且随着生物膜浓度升

表 3 不同浓度的生物膜吸附铅、镉热力学数据拟和结果

Table 3 Estimated Langmuir and Freundlich parameters for Pb and Cd adsorption to the surface coatings at different concentrations							
生物膜浓度 / g	Ferundlich 方程			Langmuir 方程			
	$\log \Gamma = N \cdot \log [M^{2+}] + \log K_d$			$1 / \Gamma = 1 / (\Gamma_{\max} \cdot K) \cdot 1 / [M^{2+}] + 1 / \Gamma_{\max}$			
	K_d	N	r	K	$\Gamma_{\max}$	r	
Pb	0.0283	34.9542	0.6480	0.9987	31.89	8.2508	0.9945
	0.0454	19.7834	0.5830	0.9937	65.26	4.1254	0.9882
	0.0686	10.8993	0.5086	0.9847	110.63	2.5826	0.9882
	0.1028	7.4800	0.4938	0.9904	156.79	1.6353	0.9852
	0.1269	7.4199	0.4836	0.9712	184.71	1.5468	0.9851
Cd	0.0283	1.8936	0.5723	0.9996	1.57	3.0331	0.9943
	0.0454	1.8993	0.6114	0.9960	3.69	1.8403	0.9934
	0.0686	1.6177	0.5756	0.9972	8.54	1.1096	0.9824
	0.1028	1.3668	0.5656	0.9929	13.82	0.7586	0.9799
	0.1269	1.3493	0.5477	0.9986	18.90	0.6655	0.9841

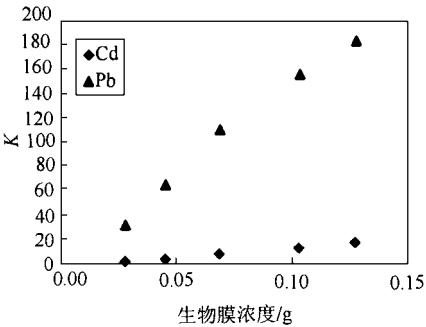


图 4 生物膜浓度与 K 值的相关性

Fig.4 Correlation between concentrations of surface coatings and values of K

高,生物膜吸附铅、镉的 K 值逐渐增大,生物膜吸附镉的 K 值变化较小,而生物膜吸附铅的 K 值变化幅度较大。

综上所述,可以利用水环境中直接采集到的生物膜研究生物膜对水环境中痕量重金属迁移转化的影响。初步研究结果显示, Freundlich 和 Langmuir 方程均可描述湿地水环境中直接采集的生物膜吸附铅、镉的热力学过程,湿地水环境中直接采集的生物膜吸附铅的能力大于吸附镉的能力,这一点与自然水环境中培养的生物膜吸附铅、镉获得的结论相一致,而且随着生物膜浓度的增加,生物膜吸附铅、镉的最大吸附量呈下降趋势, K 值呈上升趋势,并且生物膜浓度与铅、镉的最大吸附量之间、生物膜浓度与 K 值之间都具有显著的相关性。

参考文献:

- Headley J V, Gandrass J, Kuballa J, Peru K M, Gong Y. Rates of sorption and partitioning of contaminants in river biofilm[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, **32**: 3968 ~ 3973.
- Farag A M, Woodward D F, Goldstein J N, Brumbaugh W, Meyer J S. Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'lene River Basin, Idaho[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 1998, **34**: 119 ~ 127.
- Nelson Y M, Lo W, Lion L W, Shuler M L, Ghiorse W C. Lead distribution in a simulated aquatic environment: Effects of bacterial biofilms and iron oxide[J]. Water Res., 1995, **29** (8): 1934 ~ 1944.
- Dong D, Nelson Y M, Lion L W, Shuler M L, Giorse W C. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe Oxides[J]. Water Res., 2000, **34** (2): 427 ~ 436.
- Dong D, Li Y, Hua X. Investigation of Fe, Mn oxides and organic material in surface coatings and Pb, Cd adsorption to surface coatings developed in different natural waters[J]. Microchemical Journal, 2001, **70** (1): 25 ~ 33.
- 董德明,李鱼,花修艺,张菁菁. 自然水体中生物膜不同化学组分与铅、镉最大吸附量的关系[J]. 高等学校化学学报, 2001, **22** (8): 1379 ~ 1381.
- APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 9th edn. Washington, D.C., 1995.
- Nelson Y M, Lo W, Lion L W, Shuler M L, Ghiorse W C. Lead binding to metal and organic phases of natural aquatic biofilms[J]. Limnol. Oceanogr., 1999, **44** (7): 1715 ~ 1729.
- 董德明,李鱼,花修艺,王国平. 自然水体中生物膜吸附铅、镉的热力学特性[J]. 中国学术期刊文摘, 2001, **7** (5): 651 ~ 652.
- Lion L W, Altmann R S, Leckle J O. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contribution of Fe/ Mn oxide and organic surface coatings [J]. Environ. Sci. Technol., 1982, **16**: 660 ~ 666.