



吉林
大学
出版
社

李 鱼 ◆ 著

自然水体生物膜上 铁、锰氧化物的 形态及其吸附机理 研究

自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态及其吸附机理研究

李 鱼 著

吉林大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态及其吸附机理研究/李鱼著. —长春:
吉林大学出版社, 2008.9

ISBN 978-7-5601-3950-0

I. 自… II. 李… III. ①生物膜(污水处理)-吸附-铁-特性-研究 ②生物膜
(污水处理)-吸附-锰-氧化物-特性-研究 IV.X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 140307 号

书 名:自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态及其吸附机理研究
作 者:李鱼 著

责任编辑、责任校对:孟亚黎
吉林大学出版社出版、发行
开本:787×1092 毫米 1/16
印张:21.25 字数:378 千字
ISBN 978-7-5601-3950-0

封面设计:孙群
吉林科华印刷厂 印刷
2008 年 10 月 第 1 版
2008 年 10 月 第 1 次印刷
定价:50.00 元

版权所有 翻印必究
社址:长春市明德路 421 号 邮编:130021
发行部电话:0431-88499826
网址:<http://www.jlup.com.cn>
E-mail:jlup@mail.jlu.edu.cn

序

从环境微生物的角度看,自然水体生物膜(biofilm)存在于河流、湖泊、湿地环境中岩石、表层沉积物表面上,并由地球上不同种类的微生物组成,而且在自然水环境中,绝大部分矿物颗粒表面覆盖着有机外壳,这些有机外壳由腐殖酸物质和生物膜组成,它们将强烈地改变矿物颗粒的吸附行为,这种表面吸附作用在水环境污染物的迁移转化过程中起着决定性作用;从环境化学的角度看,所有的水下基质表面都覆盖着一层生物——生物膜(surface coatings or biofilms and associated minerals),具有对污染物较高的活性、丰富的吸附面积,并主要由金属氧化物(铁、锰和铝氧化物等)、有机质和少量矿物质等组成。

由于自然水体生物膜的性质主要体现在吸附污染物方面,尤其是在影响痕量重金属在水环境中的迁移转化中起着非常重要的作用,而且起主要作用的是生物膜上的铁、锰氧化物,因此,弄清生物膜上金属氧化物是如何形成的,以及生物膜形成的规律,其形态如何,痕量重金属在自然水体生物膜形成的过程中,其环境行为,如其形成规律、形态及其对生物膜吸附重金属的影响,以及金属氧化物是如何吸附重金属等问题,是深入开展自然水体生物膜对水环境中痕量重金属迁移转化规律研究的关键所在。

本书除研究自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态及其吸附机理外,还对环境中其它固相介质如悬浮颗粒物、表层沉积物、土壤等吸附痕量重金属、有机污染物的吸附进行了初步的比较、分析,旨在完善、丰富自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态及其吸附机理,突出自然水体生物膜上铁、锰氧化物在控制水环境中痕量污染物的相对作用。此外,还初步探讨了生物表面活性剂强化稠油污染土壤的微生物修复。

《自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态及其吸附机理研究》一书是作者在博士后研究报告“自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态及其吸附机理研究”的基础上修改、补充及完善的,同时得到了国家自然科学基金(50139020、20077011)及973计划项目(2004CB418501)的资助。书中研究成果创新之处:(1)从自然水体生物膜的形成过程以及影响生物膜形成的因素角度,研究了自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态以及选择性萃取对生物膜及其结构的影响;(2)分别从吸附质的物理化学性质和吸附剂上被吸附重金属的形态角度,利用选择性萃取和连续萃取技术,初步揭示了自然水体生物膜上铁、锰氧化物吸

附痕量重金属的机理;(3)建立并完善了沉积物、采集的生物膜主要化学组分选择性萃取分离的技术;(4)探讨了自然水体生物膜与沉积物、土壤吸附痕量重金属的异同;(5)研究了水环境中生物膜、悬浮颗粒物、表层沉积物及其粘土、粘土矿物等多项介质中痕量污染物的分布及吸附规律。

目 录

第一章 自然水体生物膜主要组分吸附铅、镉的研究	1
1. 1 自然水体生物膜及其在环境中的作用	1
1. 1. 1 影响生物膜形成的因素	1
1. 1. 2 自然水体生物膜的性质	2
1. 1. 3 自然水体生物膜在环境中的其它作用	6
1. 2 自然水体生物膜对重金属的富集作用	7
1. 2. 1 生物膜上重金属含量分析	8
1. 2. 2 水环境中生物膜的富集作用	9
1. 3 自然水体生物膜有机质测定方法的建立与评价	10
1. 3. 1 生物膜有机质分析方法的评价指标	10
1. 3. 2 自然水体生物膜的获取与前处理	11
1. 3. 3 生物膜上有机质 TOC 的测定	11
1. 3. 4 有机质标准曲线的绘制	12
1. 3. 5 生物膜样品的测定	12
1. 3. 6 生物膜上有机质分析方法的建立	12
1. 4 自然水体生物膜上有机质 COD 与 TOC 之间的关系	14
1. 4. 1 自然水体生物膜上有机质 COD 的测定	14
1. 4. 2 自然水体生物膜上有机质 TOC 的测定	15
1. 4. 3 不同时间、水深生物膜上有机质 COD/TOC 值与理论值的 差异	15
1. 4. 4 培养时间、培养水深对生物膜上有机质 COD 与 TOC 关系 的影响	16
1. 5 自然水体生物膜上铁、锰氧化物的生长速率研究	19
1. 5. 1 生物膜上铁、锰氧化物含量分析	19
1. 5. 2 生物膜上铁、锰氧化物生长速率分析	21
1. 6 水体季节性变化对生物膜上铁、锰氧化物的形成及吸附铅、镉 能力的影响	23

1. 6. 1	生物膜上铁、锰氧化物含量分析·····	24
1. 6. 2	自然水体生物膜吸附铅、镉的热力学规律·····	26
1. 6. 3	生物膜吸附铅、镉的最大吸附量与膜上主要组分的相关性 分析·····	29
1. 7	水中颗粒物对生物膜上铁、锰氧化物及其吸附铅、镉的影响·····	30
1. 7. 1	湖水中颗粒物对生物膜上铁、锰氧化物含量的影响·····	31
1. 7. 2	含有不同粒径颗粒物的湖水培养的生物膜对铅、镉的吸附 规律·····	33
1. 7. 3	湖水中的颗粒物与生物膜吸附铅、镉能力的关系·····	34
1. 8	自然水体生物膜生长环境与其吸附铅、镉能力的关系·····	36
1. 8. 1	同一水体、不同水深培养的生物膜吸附铅、镉的热力学规律···	37
1. 8. 2	同一水体、不同时间培养的生物膜吸附铅、镉的热力学规律···	39
1. 9	选择性化学萃取对自然水体生物膜上微生物的影响·····	41
1. 9. 1	选择性萃取前后生物膜上微生物的变化规律·····	42
1. 9. 2	选择性萃取剂对生物膜上微生物活性的影响·····	45
1. 9. 3	萃取前后生物膜上微生物量的变化与生物膜吸附重金属 能力的关系·····	45
1. 10	选择性萃取对沉积物非残渣态及粘土矿物结构及吸附特性的 影响·····	47
1. 10. 1	沉积物样品的采集、萃取分离、表征及吸附·····	47
1. 10. 2	沉积物萃取前后物理性质的变化规律·····	48
1. 10. 3	沉积物萃取前后非残渣态及粘土矿物变化与其吸附重 金属能力的关系·····	54
参考文献·····		56
第二章 自然水体生物膜上重金属的形态及其吸附重金属的机理研究·····		64
2. 1	铁、锰氧化物在自然水体生物膜上的分布规律·····	64
2. 1. 1	不同水体生物膜上铁、锰氧化物的分布规律·····	64
2. 1. 2	同一水体不同培养周期生物膜上铁、锰氧化物的分布 规律·····	66
2. 1. 3	同一水体不同水深培养的生物膜上铁、锰氧化物的分布 规律·····	67
2. 2	自然水体生物膜中铁、锰氧化物的形态分布特征·····	68

2.2.1 生物膜上铁、锰氧化物的逐级分离	68
2.2.2 生物膜上铁、锰氧化物形态分布规律	70
2.2.3 生物膜上铁、锰氧化物形态分布对吸附铅、镉能力的影响	70
2.3 自然水体采集的生物膜中痕量重金属的形态分布特征	71
2.3.1 生物膜的采集及萃取	72
2.3.2 采集的生物膜中重金属的形态分布规律	73
2.3.3 铁、锰氧化物与有机质吸持重金属的相对作用	75
2.4 痕量重金属在自然水体生物膜形成过程中的形态分布特征	77
2.4.1 镉在生物膜形成过程中的积累	77
2.4.2 镉在生物膜上积累过程中膜上铁、锰氧化物的相对作用	81
2.5 自然水体生物膜吸附重金属的机理——从吸附质的物理化学 性质角度	83
2.5.1 铅、镉及其它重金属元素的部分物理化学性质	84
2.5.2 生物膜主要化学组分分析	84
2.5.3 生物膜吸附铅、镉及其它重金属的热力学规律	85
2.5.4 重金属最大吸附量与其元素物理化学性质的相关分析	86
2.6 自然水体生物膜吸附重金属的机理——从吸附剂上重金属形态 的角度	87
2.6.1 自然水体生物膜上主要组分含量分析	87
2.6.2 生物膜吸附的 Pb、Cd 及其结合态的分布规律	88
2.6.3 不同结合态的重金属热力学吸附规律	89
2.6.4 Tessier 逐步连续萃取方法的适用性分析	90
参考文献	91
第三章 湿地环境生物膜、表层沉积物及土壤吸附铅、镉能力异同的 研究	95
3.1 湿地自然水体生物膜吸附铅、镉能力的研究	95
3.1.1 湿地水环境特征	95
3.1.2 湿地水环境生物膜主要化学组分含量分布特征	96
3.1.3 湿地水环境生物膜吸附铅、镉的热力学规律	97
3.1.4 湿地水环境生物膜主要化学组分与铅、镉最大吸附量之间 的关系	98
3.2 湿地自然水体采集的生物膜吸附铅、镉的特性	99

3.2.1	采集的生物膜的定量方法	99
3.2.2	生物膜主要化学组分分析	100
3.2.3	生物膜浓度与吸附平衡溶液中铅、镉浓度的关系	100
3.2.4	生物膜浓度对铅、镉最大吸附量的影响	101
3.3	湿地自然水体表层沉积物吸附铅、镉能力的研究	104
3.3.1	表层沉积物部分理化性质分析	104
3.3.2	表层沉积物吸附铅、镉的热力学吸附特征	105
3.3.3	沉积物吸附铅、镉能力与沉积物主要化学组分间的相关性 分析	107
3.3.4	表层沉积物与生物膜吸附铅、镉能力的比较	108
3.4	湿地河道土壤吸附铅、镉能力的研究	109
3.4.1	湿地河道土壤样品的采集及部分理化性质的分析	110
3.4.2	湿地河道土壤样品吸附铅、镉的热力学吸附特征	111
3.4.3	同一断面土壤吸附铅、镉能力差异的原因	114
3.4.4	湿地过洪对湿地功能的影响分析	114
3.5	湿地草根层土壤吸附与解吸铅、镉的动力学研究	115
3.5.1	草根层土壤的采集及部分理化性质的分析	116
3.5.2	草根层土壤吸附铅、镉的动力学规律	116
3.5.3	草根层土壤解吸铅、镉的动力学规律	120
3.6	湿地草根层土壤对铅、镉的静态和动态吸附能力的研究	121
3.6.1	草根层土壤对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的静态吸附规律	121
3.6.2	草根层土壤对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的动态吸附规律	122
3.6.3	草根层土壤吸附铅、镉能力差异的原因	123
3.6.4	动态吸附过程中流出液 pH 值、TOC 以及电导率的变化	123
3.6.5	草根层土壤吸附铅、镉机理的探讨	125
3.7	影响湿地草根层土壤吸附铅、镉能力的因素研究	126
3.7.1	草根层土壤样品部分理化性质分析	126
3.7.2	影响草根层土壤样品吸附铅、镉能力的因素	127
3.7.3	草根层土壤样品吸附铅、镉的热力学规律	129
3.7.4	草根层土壤吸附铅、镉能力差异的原因	131
3.8	湿地河道上下游土壤重金属元素污染程度研究	131
3.8.1	标准化和富集因子的概述	131

3.8.2 土壤样品部分理化性质分析·····	133
3.8.3 土壤中重金属富集因子分析·····	134
3.9 pH值和流量对湿地土壤草根层吸附铅、镉规律的影响·····	136
3.9.1 影响草根层土壤柱吸附性能的因素·····	136
3.9.2 草根层土壤吸附铅、镉的动力学规律·····	139
3.9.3 草根层土壤对铅与镉的干扰吸附·····	141
参考文献·····	142
第四章 自然水体多相介质中污染物的分布规律研究 ·····	147
4.1 自然水体多相介质中重金属元素分布特征·····	147
4.1.1 水环境中多项介质样品的采集及预处理·····	148
4.1.2 水环境中多相介质中重金属的分布特征·····	148
4.1.3 水环境中多相介质对重金属的富集·····	151
4.1.4 水环境中多相介质中重金属的相关性分析·····	152
4.2 表层沉积物(生物膜)及其各组分对自然水体重金属的富集·····	154
4.2.1 表层沉积物(生物膜)富集水中痕量重金属的统计分析 方法·····	155
4.2.2 表层沉积物(生物膜)及水中的主要化学组成·····	156
4.2.3 表层沉积物(生物膜)中铁/锰氧化物及有机质的萃取分离·····	156
4.2.4 表层沉积物(生物膜)中各组分对铜、锌的富集能力·····	158
4.3 自然水体多相介质中 PAHs 的分布特征及其来源分析·····	160
4.3.1 多相介质样品中 PAHs 的提取、净化及测试·····	160
4.3.2 多相介质中 PAHs 的分布与富集特征·····	161
4.3.3 多相介质中 PAHs 富集能力存在差异的原因·····	165
4.3.4 表层沉积物中 PAHs 的含量分布与来源分析·····	167
4.4 有机氯类农药对自然水体生物膜吸附 Pb、Cd 能力的影响研究·····	169
4.4.1 自然水体生物膜主要组分分析·····	169
4.4.2 有机氯类农药存在下自然水体生物膜吸附 Pb、Cd 的 热力学规律·····	170
4.5 表层沉积物中粘土及粘土矿物吸附重金属的规律研究·····	173
4.5.1 表层沉积物的采集及分离·····	174
4.5.2 表层沉积物主要成分分析·····	178
4.5.3 Cu 和 Zn 在表层沉积物中粘土矿物上的吸附规律·····	181

4.5.4 Cu 和 Zn 在表层沉积物及其粘土上的吸附行为·····	185
4.6 表层沉积物及其主要组分吸附五氯酚的特征及 Cu^{2+} 的影响研究 ·····	194
4.6.1 沉积物样品的采集及部分理化性质分析·····	196
4.6.2 分光光度法测定水样中五氯酚的研究·····	196
4.6.3 五氯酚在沉积物上的吸附行为及 Cu^{2+} 的影响 ·····	199
4.7 土著混合菌对表层沉积物中重金属形态、生物有效性的影响研究 ·····	211
4.7.1 重金属的形态及其生物有效性概述·····	213
4.7.2 微生物的活性对水环境中重金属迁移转化的影响·····	215
4.7.3 表层沉积物中重金属形态的分布特征·····	218
4.7.4 表层沉积物中内源重金属形态及其生物有效性转化的 规律·····	222
4.7.5 表层沉积物中外源重金属的形态及其生物有效性转化的 规律·····	234
4.7.6 土著混合菌对表层沉积物中重金属形态、生物有效性和 移动性的影响·····	245
参考文献 ·····	270
第五章 生物表面活性剂强化稠油污染土壤微生物修复的研究 ·····	281
5.1 土壤微生物修复概述·····	281
5.1.1 土壤污染·····	281
5.1.2 土壤稠油污染·····	283
5.1.3 土壤石油污染的理论研究现状·····	285
5.1.4 土壤石油污染的治理方法·····	288
5.1.5 表面活性剂强化石油污染土壤微生物修复的研究·····	293
5.1.6 稠油污染土壤的微生物强化修复研究目的、意义及内容 ·····	295
5.2 供试土壤基本理化性质及测试方法·····	297
5.2.1 供试土壤样品的制备·····	297
5.2.2 土壤理化性质的测定·····	297
5.3 油污土壤中菌株驯化、分离和富集 ·····	299
5.3.1 土壤中微生物的驯化·····	299
5.3.2 高效降解稠油微生物的筛选分离·····	299

5.3.3 高效稠油降解菌株的富集·····	302
5.4 生物表面活性剂的提取与表征·····	303
5.4.1 表面活性剂的提取和结构分析·····	303
5.4.2 产生生物表面活性剂高效菌株的筛选·····	304
5.4.3 生物表面活性剂与细菌生长量的关系·····	306
5.4.4 表面活性剂的提取和化学结构分析·····	306
5.5 摇瓶液体稠油的降解规律·····	308
5.5.1 接种菌剂的制备·····	308
5.5.2 液体稠油选择培养基中稠油的降解·····	308
5.5.3 生物表面活性剂对稠油降解的影响·····	308
5.5.4 生物表面活性剂对降解菌生长的影响·····	310
5.5.5 生物表面活性剂在培养液中的代谢规律·····	310
5.5.6 生物表面活性剂对培养液 pH 的影响·····	311
5.6 稠油污染土壤微生物的强化修复·····	312
5.6.1 稠油污染土壤微生物强化修复方法·····	312
5.6.2 不同强化方式土壤中的稠油降解规律·····	314
5.6.3 不同强化方式对土壤微生物的影响·····	315
5.6.4 不同强化方式对土壤脱氢酶活性的影响·····	316
5.6.5 不同强化方式对土壤 pH 值的影响·····	317
参考文献·····	320

第一章 自然水体生物膜主要组分吸附铅、镉的研究

1.1 自然水体生物膜及其在环境中的作用

自然水体生物膜存在于河流、湖泊、湿地环境中岩石、表层沉积物表面上,并由地球上不同种类的微生物组成(Headley 等,1998)。从环境微生物角度看,生物膜被定义为一种活跃地生长发育着的单一或混合的微生物群体,其不可逆地附着到一种活性的或非活性的表面,且在自然水环境中,绝大部分矿物颗粒表面覆盖着有机外壳,这些有机外壳由腐殖酸物质和生物膜组成,它们将强烈地改变矿物颗粒的吸附行为,这种表面吸附作用在水环境污染物的迁移转化过程中起着决定性作用(Rutter,1968;Flemming,1995;van Loosdrecht 等,1995;Walker,1995;Fuchs 和 Wilhelmi,1996;White,1996;Schorer 等,1997;Rao 等,1997;Farag 等,1998;O'Toole 等,2000;Watnick 和 Kolter,2000;Lawrence 等,2001;Templeton 等,2001)。从环境化学角度看,自然水体生物膜主要是由金属氧化物(铁、锰和铝氧化物等)、有机质和少量矿物质等组成,其中,金属氧化物在影响重金属于固相吸附的相对作用不容忽视(Nelson 等,1999;Dong 等,2000)。

在自然水体中,生物膜是一个开放的动力学系统,生物膜的形成及其组分处于动态的变化中——水环境中的各种成分在生物膜上发生着合成、聚结、转化、降解等作用,从而成为生物膜的一部分,还会随着生物膜的脱落重新进入水相中,成为潜在的二次污染源(Nelson 等,1996;Motoyuki,1997)。因此,研究自然水体生物膜及其在环境中的作用,对于人们深入了解水环境中有毒污染物迁移转化过程中化学行为和自净机制,认识生物膜的环境危害作用,探索应用生物膜技术去除水环境中的有毒污染物,以及对水环境化学的发展都将具有重要的理论和实践意义。

1.1.1 影响生物膜形成的因素

不同水体生物膜主要组分(金属氧化物和有机质等)含量存在较大的差异(董德明等,2001a),并与各水体相应物质的含量存在着显著的线性关系(董德

明等,2002a)。影响生物膜形成的主要因素包括水的流速、基质类型、营养水平、光照、水温和水体类型等。

在自然水体中,高流速使生物膜易于形成单层结构,而低流速使生物膜形成复杂结构,基质粗糙性和高河水流速的结合可以极大地提高生物膜上的生物量(Hunt 和 Parry,1998),如在基质上涂上一层硬脂酸,也可以提高膜上微生物的增长速度(Fuchs 和 Wilhelmi,1996)。

在水库淡水系统中,光照条件下(120h),生物膜厚度从 $52\mu\text{m}$ 增加到 $128\mu\text{m}$,而无光照条件下,生物膜厚度为 $17\sim 30\mu\text{m}$;生物膜内颗粒物大小的分布也存在显著差异:无光照生物膜中,小颗粒物分布较多;光照生物膜的生物量、叶绿素和其它组分较高,硅藻数目也较多;同周围的水相比较,发现营养物富集在生物膜中,并且无光照生物膜中营养物质浓度高于那些生长在光照生物膜中营养物质浓度(Rao 等,1997)。此外,随着水深的增加,膜上主要化学物质的含量也在逐渐降低(董德明等,2002b),说明光是影响生物膜形成的主要因素之一。

自然水体温度低于 4°C 时,很难获得生物膜,而且随着水体温度的增加,膜上生物量越来越多;不同水体培养的生物膜由于水体环境的差异,膜上主要化学物质(金属氧化物、有机质等)的组成差异也很大,并与水相中相应物质之间存在着显著的相关性(Dong 等,2001a;董德明等,2002a)。

1.1.2 自然水体生物膜的性质

1.1.2.1 自然水体生物膜对重金属的吸附

水环境中有毒痕量重金属的存在对水生生态和人类健康都具有一定的威胁性,人类活动增加了有毒痕量金属在环境中的生物可流动性(Wilson 等,2001)。水环境中表层沉积物是重金属和有机物的汇和源,与表层沉积物相比较,重金属强烈地富集在生物膜中(White,1996;Farag 等,1998;董德明等,2002c)。

(1)自然水体生物膜中有机质对重金属的吸附

生物膜中藻类、真菌和细菌等是易于吸附或富集金属离子的有机质。Chang 等(1997)研究了 *Pseudomonas Aeruginosa* PU21 生物膜对铅、铜、镉的生物吸附作用,发现 *Pseudomonas Aeruginosa* PU21 生物膜吸附铅的能力远远大于吸附铜、镉的能力。在近 30 种藻类的研究中,Lyngbya Taylorii 对镉、铅、镍、锌等 4 种金属表现了较高的吸附能力(Langley 和 Beveridge,1999a)。*Pseudomonas Aeruginosa* PAO1 是生物膜的主要组分之一(一种革兰氏阴性菌,常常可以从土壤、水和植物表面分离出来),在所研究的 4 种金属(铜、铁、

金、镉)中,对铜有较强的吸附能力(Dunlops 和 Chapman, 1981)。由细菌产生的铁氧化物对镉(Small 等, 1999)、钴、铜、铬、锌(Lion 等, 1988)都有一定的富集或吸附作用。当 $[Pb] > 10^{-6}$ mol/L 时, *Burkholderia Cepacia* 生物膜对铅才有显著的吸附(Templeton 等, 2001)。

生物膜中原生动物与重金属的关系主要体现在食藻类及食菌类原生动物通过食物链对重金属的富集,各种重金属离子在原生动物体内的存在位置不同。锌存在于原生动物细胞质内的颗粒中,镉存在于自体消化的空泡(指在消化细胞成分的过程中增大的溶酶体)和受损的细胞核中(Ferris 等, 1999),而钍则被吸收于细胞膜中(Dive 和 Fourmaux, 1984)。

(2) 自然水体生物膜中金属氧化物对重金属的吸附

金属氧化物(铁、锰和铝氧化物)和有机质在影响重金属于固相上吸附的重要作用已被认可(Aualitia 等, 1987; Honeyman 和 Santschi, 1988)。Sigg (1985)、Tessier 和 Campbell (1987)、Nelson 等(1995)分别研究了水体中悬浮物、底泥和生物膜中有机质和金属氧化物的相对作用,并进行了相应的探讨。但是,在对有机质和金属氧化物相对作用的研究中存在着不同的观点:一些研究认为,金属氧化物是重金属吸附的决定影响因素(Kruaskopf, 1956; Dive 和 Fourmaux, 1986);而另一些研究则认为有机物是更重要的(Balistrieri 等, 1983; Salim, 1983; Sigg, 1985)。

为研究生物膜吸附重金属的机制,以胶体状或表面附着物形式出现的金属氧化物对有毒重金属有很强的吸附作用,在水环境中对有毒重金属的分布和迁移起着主要作用(Lion 等, 1988),胶体金属氧化物还受水中悬浮的有机质凝聚作用的影响(Connaughton 等, 1993)。Nelson 等(1999)利用细菌 *Leptothrix Discophora* SS-1 在一定化学条件下培育出带有生物活性的锰氧化物,其对铅的吸附作用远远大于不含锰氧化物的介质的吸附作用(2 个数量级),比通过化学沉淀得到的无机锰氧化物吸附铅的能力大 2~5 倍,比两种商用锰氧化物矿石吸附铅的能力大几个数量级,同时,吸附铅的能力还超出了同条件下铁氧化物胶体对铅的吸附能力,即那些类似于由 SS-1 培养而产生的带有生物活性的锰氧化物在水环境中对控制痕量金属相间分布起重要作用。

Nelson 等(1999)还利用硅藻(*Navicula Peliculosa*)、绿藻(*Chlorella vulgaris*)、细菌(*Leptothrix Discophora*)及细菌(*Burkholdaria Cepacia*)的胞外聚合物当作生物膜有机物的类似物或替代物,非结晶的铁的氧化物、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及实验室制得的锰氧化物用作生物膜金属氧化物的替代物,在 25℃、pH=6.0 和一定的 Pb 浓度(0.1~2.0 $\mu\text{mol/L}$)条件下,进行吸附 Pb 的实验,同时,利用湖水和井水培养的生物膜重复上述实验。实验测得的金属氧化物和有机质的替代

物对 Pb 吸附的等温曲线,通过不连续吸附状态的相加性,并结合生物膜表面成分的性质,用于评价生物膜表面金属氧化物和有机物吸附 Pb 的相对贡献。实验结果表明,替代物吸附铅的总量占湖水生物膜吸附铅总量的 90%,占井水的 60%;对于湖水生物膜来说,铁、锰氧化物吸附铅的能力远远大于有机物对铅的吸附能力;作为具有生物活性的锰氧化物的使用,得出了湖水生物膜中锰氧化物吸附铅的能力比铁氧化物吸附铅的能力大 4 倍还多,而本次实验获得的生物膜中铝氧化物对铅的吸附能力可忽略不计(Nelson 等,1999)。Nelson 等(1999)的研究说明铁氧化物和具有生物活性的锰氧化物有着与生物膜膜上铁、锰氧化物在吸附铅的能力方面相类似的作用,同时也证明了生物膜上金属氧化物和有机质吸附铅所起到的重要作用。

研究自然水体中生物膜各组分吸附有毒重金属的规律,最直接的办法是将生物膜各组分有效地分离,研究每一组分吸附有毒重金属的规律,便可确定膜上金属氧化物和有机质吸附重金属所起的相对贡献,但需要选择操作简便、方便易得、选择性好、萃取效率高,同时又最低限度伤害或影响生物膜中目的组分的萃取剂。选择性萃取技术是一种有效分离多种形态、种类元素(特别是金属)的化学方法,常用于以土壤和表层沉积物为对象的研究(Connaughton 等,1993;James 等,1995;Nelson 等,1999)。Dong 等对上述萃取剂的适用性进行了检验(Dong 等,2000;董德明等,2000;Dong 等,2001a;董德明等,2002d),证明了一定浓度、反应时间及 pH 值条件下,0.01mol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 试剂可用于选择性地分离膜上锰氧化物,0.3mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 试剂可用于分离膜上锰、铁氧化物,而 10% 的 HOAc 用于分离膜上金属氧化物和有机物质。选择性萃取分离目的组分效率 71%~83%,但一些重要的非目的组分也被分离(最大达 39%)。Dong 等(2000)利用上述萃取分离技术进行了 Cayuga 湖培养的生物膜萃取前后 Pb、Cd 的吸附,用以评价铁、锰、铝氧化物以及有机质吸附 Pb、Cd 的相对贡献:根据 Langmuir 吸附等温曲线及吸附加和模型,湖水生物膜吸附 Cd 受膜上铁氧化物的控制,吸附 Pb 受膜上锰氧化物的控制,铝氧化物和有机质的相对作用较小,初步确定了金属氧化物和有机质在吸附重金属的过程中的相对作用。利用相关分析法研究了不同水体生物膜吸附 Pb、Cd 的能力,发现生物膜对 Pb 的最大吸附量与膜上锰氧化物含量(Dong 等,2001a;董德明等,2002e)、生物膜对 Cd 的最大吸附量与膜上铁氧化物含量之间存在着显著的线性关系(Dong 等,2001a;董德明等,2001a),进一步证明了膜上金属氧化物的相对作用。

生物膜吸附铅、镉的速率研究表明,生物膜吸附铅的速率大于吸附镉的速率(董德明等,2001b);膜上被吸附铅的释放速率远小于镉的释放速率,释放量

也远大于镉的释放量,说明水环境中铅可以很快地被生物膜所吸附,或生物膜对铅有较强的亲和性,同时,也表明铅在自然水环境中的滞留时间、相对迁移程度和生物可利用性受生物膜的影响很大(董德明等,2002f)。

1.1.2.2 自然水体生物膜对有机物的吸附

目前,排放到环境中带有毒性的有机污染物数量呈上升趋势,一些持久性有机污染物可以通过生物富集等渠道给人类重新带来环境污染问题,如垃圾渗滤液中不能降解的有毒有机污染物,可被微生物细胞吸附而转移到土壤中,对环境存在着潜在的影响(Carlson 和 Silverstein,1997,1998)。持久性有机污染物转移到水环境中,可以被生物膜通过膜上细胞和颗粒物的脱附和吸附作用,有选择性地吸收、新陈代谢(Reichert 和 Wanner,1997;Lawrence 等,2001)。

Lawrence 等(2001)以河水作为接种体和唯一的营养源,进行了实验室内生物膜的培养,并对生物膜吸附阿特拉津、甲基开乐散除草剂进行了研究:经 C^{14} 标记的阿特拉津、甲基开乐散等除草剂吸附实验结果显示,河水生物膜上除草剂发生矿化作用,产生 CO_2 ($<1\%$),说明除草剂不但吸附在河水生物膜上,而且生物膜上还发生了新陈代谢作用,膜上可以检出除草剂,而水相中却检不出除草剂,即生物膜及其某些生物质可作为水环境中除草剂的汇,在污染物环境化学动力学采样和研究中应予以考虑。

Headley 等(1998)用河水培养的生物膜进行了有机污染物吸附与解吸速率的研究。所使用的有机污染物包括四丁基锡、p,p-DDT、甲基开乐散、野麦威、林丹、阿特拉津、甲基对硫磷(1605)和乐果。除了乐果之外,生物膜对水相中上述污染物 5~10min 内都有显著的吸收,一般情况下,生物膜吸附污染物的有效速率常数(k)随着污染物溶解度的升高而增大,污染物解吸速率常数(k_D)的对数与溶解度对数呈正相关,与污染物分配系数的对数呈负相关。Headley 等(1998)的研究表明,虽然对生物膜吸附有机污染物的机制还不甚了解,但可以肯定溶解度是影响生物膜吸附水相中有机污染物的主要因素,此外,有机污染物的亲脂性特征可能是另外一个重要影响因素。

生物膜对 4-氯酚也有一定的吸附作用(Armenante 等,1996;Wang 等,2002)。氯酚是杀虫剂和染料生产工业中一类重要的化合物和中间产物(Masunaga 等,1996)。Wang 等(2002)分别对生长有栖冷克立沃氏菌(*Kluvera Cryocrescens*)生物膜外壳的模拟水体悬浮颗粒物、细菌细胞、胞外多糖、模拟悬浮颗粒物及有胞外多糖存在时模拟悬浮颗粒物等 5 种模拟体系模拟生物膜进行了 4-氯酚的吸附实验,研究了水体颗粒物生物膜外壳及其不同组分对污染物在水环境中的迁移、转化和归宿的相对作用,结果显示细菌细胞对 4-氯酚的吸附能力明显大于其它吸附体系,体现了细菌细胞在生物膜吸附有机污染物过程中所