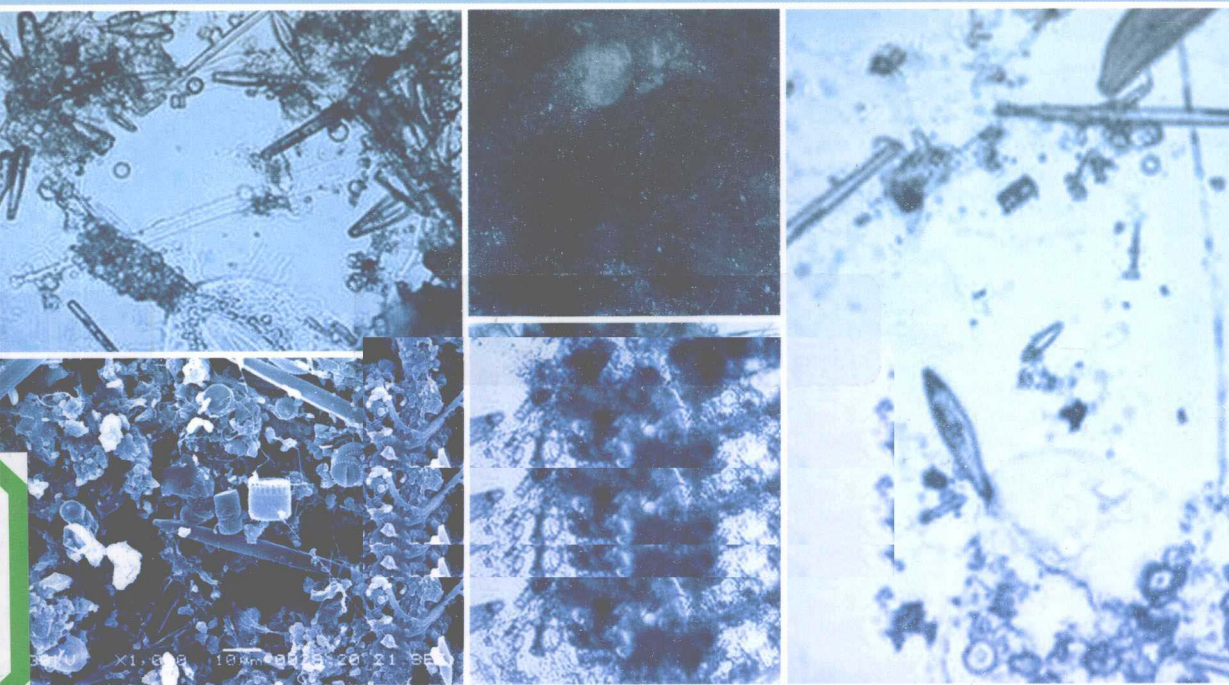




天然水环境中的生物膜 及其对重金属的吸附

董德明 花修艺 李鱼 康春莉 著



科学出版社
www.sciencep.com

天然水环境中的生物膜 及其对重金属的吸附

董德明 花修艺 李 鱼 康春莉 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书系统地分析和总结了自然水体中生物膜的存在、生长及其主要的化学组分和微生物组分,研究了生物膜及其主要组分(铁氧化物、锰氧化物和有机质等)对重金属吸附的动力学和热力学特征,考察了影响生物膜吸附重金属的主要因素,对生物膜及其主要组分吸附重金属的机理也进行了一些探讨。

本书可作为环境科学与工程及相关专业师生的教学参考资料,也可作为上述专业科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

天然水环境中的生物膜及其对重金属的吸附 / 董德明等著. —北京:科学出版社, 2010

ISBN 978-7-03-028501-0

I. ①天… II. ①董… III. ①生物膜(污水处理) - 吸附 - 重金属污染 - 研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 150047 号

责任编辑: 张 震 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 无极书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 8 月 第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 8 月第一次印刷 印张: 16 1/4

印数: 1—1 000 字数: 350 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

自然水体中的微生物在有载体（固体物质）存在时，将在其表面形成生物膜。从环境化学的角度看，生物膜的主要组分是金属氧化物（铁氧化物、锰氧化物、铝氧化物等）和有机质。生物膜的各主要组分对重金属的吸附能力、吸附速率和吸附机理不同，影响因素也不同。开展对自然水体中生物膜及其主要组分对重金属的吸附特征的研究，有助于深入了解重金属在自然水环境中迁移转化的化学行为和作用机制，对环境化学理论的发展也具有重要意义。

本书的内容围绕着自然水体生物膜的基本性质及其与污染物的相互作用展开，侧重于生物膜对水环境中痕量重金属的迁移转化规律的影响。书中概述了自然水体生物膜的基本特征及其在水环境中行为的研究进展；研究了生物膜的组分构成，以及影响生物膜生长及其主要组分构成的因素；建立并完善了生物膜主要组分的选择性萃取技术，验证了萃取技术的适用性；研究了生物膜吸附重金属的基本热力学和动力学特征；建立了“选择性萃取—重金属吸附—统计分析”的研究方法，并应用该方法研究了不同水体生物膜中主要化学组分对重金属吸附的热力学和动力学特征；探讨了影响生物膜及其主要组分吸附重金属的主要因素；此外还对生物膜生长过程中生物膜及其主要组分对重金属的富集规律进行了分析。

本研究工作得到了国家自然科学基金、教育部跨世纪优秀人才培养计划、教育部高等学校骨干教师资助计划、教育部高等学校博士学科点专项科研基金等多项科研基金的大力支持；吉林大学为本研究的开展也提供了相关支持条件。这些资助和支持是本研究工作得以顺利完成的前提。

参加本研究工作的人员还有杨帆、马小凡、张白羽、张菁菁、费珊珊、陈潇君、纪亮、许云竹、赵兴敏、刘亮、甘淑娴、丁晓欧、乔倩倩、刘小雪、梁大鹏、沈秀娥、于菲、张波涛、郑娜、刘劲夫、郭平、李中华、彭菲、苏春彦、郭晶、赵宇侠等。他们的工作为本书的顺利完成提供了重要支持。

在本书出版之即，特向为我们提供支持的基金、单位和相关人员表示衷心的感谢，向参与本研究工作的其他各位研究人员表示衷心的感谢。

作 者

2010年2月16日

目 录

前言

第1章 天然水环境中的生物膜与重金属	1
1.1 自然水体生物膜及其基本特征	1
1.1.1 生物膜的概念与基本组成	1
1.1.2 生物膜的基本特征	3
1.2 自然水体中的重金属	5
1.2.1 水环境中重金属的危害与环境行为	5
1.2.2 影响水环境中重金属行为的因素	5
1.3 自然水体生物膜的环境行为	12
1.3.1 生物膜对重金属的吸附与富集	13
1.3.2 生物膜对有机污染物的吸附与降解	15
1.3.3 生物膜对污染物的指示作用	16
1.3.4 其他行为	16
参考文献	17
第2章 自然水体生物膜的获取与影响生物膜生长的因素	26
2.1 自然水体生物膜的获取	26
2.1.1 自然水体生物膜的获取方法	26
2.1.2 获取生物膜的主要水体	28
2.2 影响自然水体生物膜生长的主要因素	30
2.2.1 水温	30
2.2.2 水中的溶解氧	31
2.2.3 光照	32
2.2.4 水深	33
2.2.5 水的 pH	33
2.2.6 其他影响因素	34
参考文献	35
第3章 自然水体生物膜的主要组分	39
3.1 生物膜主要化学组分简介	39

3.1.1	无机矿物质	39
3.1.2	微生物和其他有机成分	40
3.2	生物膜主要化学组分与水中相应化学物质间的关系	41
3.2.1	不同水体生物膜主要化学组分与水中相应物质间的关系	41
3.2.2	同一水体不同水深生物膜主要化学组分与水中相应物质间的关系	43
3.3	影响自然水体生物膜主要化学组成的环境因素	44
3.3.1	水深	44
3.3.2	培养时间	46
3.3.3	溶解氧	47
3.3.4	水温	48
3.3.5	培养水体的颗粒物粒径	51
3.3.6	培养水体的 pH	54
3.4	自然水体生物膜中铁和锰的形态分析	55
3.5	自然水体生物膜中铁氧化物、锰氧化物的积累速率	56
3.5.1	生物膜中铁氧化物、锰氧化物生长过程的反应级数	56
3.5.2	生物膜中铁氧化物、锰氧化物生长速率的比较	56
3.6	自然水体生物膜中的微生物种群及其生长规律	57
3.6.1	生物膜中微生物的形态和种类	58
3.6.2	生物膜中的微生物量	62
3.6.3	生物膜生长过程中膜中微生物种群和生物量的变化	63
3.6.4	生物膜中微生物的群集特征	65
3.6.5	不同季节生物膜上微生物的种群分布特征	66
	参考文献	68
第4章	自然水体生物膜主要化学组分的选择性萃取分离	72
4.1	选择性萃取方法及其筛选	72
4.1.1	Ti(Ⅲ)试剂用于萃取铁氧化物	72
4.1.2	NH ₂ OH·HCl 用于单独萃取锰氧化物或同时萃取去除铁氧化物、锰氧化物	73
4.1.3	Na ₂ S ₂ O ₄ 用于同时萃取去除铁氧化物、锰氧化物	73
4.1.4	草酸铵/草酸用于同时萃取去除铁、锰氧化物	73
4.1.5	一些用于萃取铁氧化物的螯合剂或还原剂	74
4.1.6	用于萃取铁氧化物、锰氧化物的酸性试剂	74
4.1.7	有机质的萃取方法	74
4.1.8	萃取剂的筛选	75

4.2 自然水体生物膜中铁氧化物、锰氧化物选择性萃取条件的优化	76
4.2.1 生物膜中锰氧化物萃取条件的优化	76
4.2.2 铁氧化物、锰氧化物同时萃取的条件优化	78
4.2.3 选定条件下生物膜主要化学组分的选择性萃取分离	79
4.2.4 不同水体生物膜主要化学组分选择性萃取分离的比较	80
4.3 自然水体生物膜主要化学组分连续萃取和单独萃取的比较	81
4.3.1 萃取条件的选择	82
4.3.2 萃取条件的验证	85
参考文献	86
第5章 自然水体生物膜及其主要组分吸附重金属的热力学特性	89
5.1 水溶液中的吸附作用与吸附等温线	89
5.2 自然水体生物膜对重金属的吸附热力学	91
5.2.1 自然水体生物膜对铅和镉吸附的基本热力学特征	91
5.2.2 自然水体生物膜对钴、镍和铜吸附的基本热力学特征	93
5.2.3 不同水体生物膜对铅和镉吸附的热力学特征	96
5.2.4 自然水体生物膜对不同重金属吸附能力差异的初步研究	98
5.3 自然水体生物膜主要化学组分对铅和镉的吸附热力学特征	100
5.3.1 选择性萃取—重金属吸附—统计分析方法的建立	101
5.3.2 选择性萃取—重金属吸附—统计分析方法的验证	103
5.3.3 不同水体生物膜各主要组分对铅的吸附	118
5.3.4 不同水体生物膜各主要组分对镉的吸附	131
5.3.5 不同水体生物膜各主要组分对铅和镉的吸附特征的对比	140
5.3.6 生物膜各组分吸附铅和镉时共存铅、镉间的相互影响	145
5.3.7 自然水体生物膜及其各组分对铅和镉吸附特征的讨论	150
5.4 生物膜中的有机组分对重金属吸附的热力学特征	156
5.4.1 活性细胞、非活性细胞和胞外聚合物对铅和镉的吸附	157
5.4.2 胞外多糖和胞外蛋白对铅和镉的吸附	163
参考文献	167
第6章 自然水体生物膜及其主要组分吸附重金属的动力学特征	175
6.1 自然水体生物膜及其各组分吸附铅和镉的动力学特征	175
6.1.1 生物膜的萃取、吸附与数据统计分析	175
6.1.2 生物膜对铅和镉的吸附动力学——溶液浓度变化法	177
6.1.3 生物膜对铅和镉的吸附动力学——膜上浓度变化法	190
6.1.4 两种吸附动力学研究方法的比较	197

6.2 自然水体生物膜对钴、镍和铜吸附的基本动力学特征	199
参考文献	202
第7章 影响自然水体生物膜吸附重金属的因素	203
7.1 吸附体系溶液条件的改变对自然水体生物膜吸附重金属的影响 ..	204
7.1.1 pH 对自然水体生物膜吸附重金属热力学的影响	204
7.1.2 pH 对自然水体生物膜吸附铅和镉动力学的影响	208
7.1.3 生物膜浓度对生物膜吸附铅和镉的影响	211
7.1.4 腐殖酸对生物膜吸附铅和镉的影响	214
7.1.5 离子强度对生物膜吸附铅和镉的影响	222
7.2 生物膜培养条件的改变对自然水体生物膜吸附重金属的影响	225
7.2.1 不同季节培养的生物膜吸附铅和镉的比较	225
7.2.2 不同水深培养的生物膜吸附铅和镉的比较	228
7.2.3 含有不同粒径颗粒物的湖水培养的生物膜吸附铅和镉的比较	229
7.2.4 不同 pH 的湖水中培养的生物膜吸附铅和镉的比较	231
参考文献	234
第8章 自然水体生物膜生长过程中生物膜及其主要组分对重金属的富集	237
8.1 人工基质生物膜及其各组分对铅的富集	237
8.1.1 人工基质生物膜的培养、萃取与数据处理	237
8.1.2 人工基质生物膜中铁氧化物、锰氧化物对铅的富集特征	239
8.2 天然基质生物膜及其各组分对重金属的富集	240
8.2.1 天然基质生物膜的采集、萃取与数据处理	240
8.2.2 天然基质生物膜及其主要组分对重金属的富集	241
8.2.3 不同水体生物膜中铁氧化物、锰氧化物对铅富集特征的对比	246
参考文献	248
附录	250
附录1 部分分析测试与实验方法	250
F.1.1 以载玻片为基质的生物膜中金属氧化物与重金属含量的测定	250
F.1.2 以载玻片为基质的生物膜中有机质的测定	251
F.1.3 生物膜中微生物的光学显微镜和扫描电子显微镜观察	251
F.1.4 生物膜中微生物的鉴定与计数	252
F.1.5 实验所用沉积物中胡敏酸和富里酸的提取和测定方法	252
附录2 南湖生物膜中藻类和原生动物的鉴定结果(1999年9月)	252
参考文献	254

第 1 章 天然水环境中的生物膜与重金属

重金属是天然水环境中存在的一类重要的常见污染物，其环境行为受到水环境中各种固相物质（包括生物和非生物物质）的显著影响。而生物膜是水环境中的一类重要复合固相物质，其与污染物之间存在着强烈的相互作用。本章概述了自然水体生物膜的概念、组成、基本特征，水环境中重金属的行为及其影响因素，生物膜与重金属等污染物之间的作用等环境行为。

1.1 自然水体生物膜及其基本特征

1.1.1 生物膜的概念与基本组成

概括来说，生物膜（biofilm）主要是指由各种（一种或很多种）微生物聚集而成的薄膜状的集合体。在有水和微生物存在的条件下就可能会有生物膜的产生（Van Loosdrecht et al., 1995）。微生物细胞几乎能在任何适宜的载体表面牢固地附着，并在其上生长和繁殖，由细胞内向外伸展的胞外聚合物使微生物细胞形成纤维状的缠结结构，形成生物膜（刘雨等，2000）。在不同的研究领域中生物膜所指的具体物质不尽相同。在医学和微生物学方面，生物膜一般指一种或多种自然生长或人工培养的微生物（特别是细菌）组成的膜（Costerton et al., 1987; Filloux and Vallet, 2003），其主要由细菌、真菌的细胞和胞外聚合物等组成，一般无机物的含量很小，可以生长在很多种基质（如口腔、隐形眼镜以及各种培养基等）上。在工程和污水处理方面，生物膜主要是指在各种生物膜反应器和各种污水处理设备上附着的各种微生物（包括细菌、真菌、原生动物、一些藻类，甚至一些后生动物），用于降解有机质，处理废水（Picioreanu et al., 2001; Horn et al., 2003）。在水环境研究中，很多在实验室进行的模拟研究中所用的生物膜主要是由一种或少数几种微生物在特定条件下培养而成的微生物集合体（Scott and Karanjkar, 1998; White and Gadd, 2000; Qureshi et al., 2001）。

生物膜还普遍存在于河流、湖泊、湿地、河口以及海洋环境中水面下的各种

表面上,如岩石、表层沉积物和矿物微粒的表面 (Costerton et al., 1987; Schorer and Eisele, 1997; Headley et al., 1998; Lawrence et al., 2001)。自然水环境中存在的生物膜由于实际环境的复杂性而复杂得多,在生物膜中除了有前述的各种微生物及其胞外聚合物存在外,还有附着的腐殖质等天然有机质以及共存的各种矿物质 (Ferris et al., 1989; Brown et al., 1994),因此有的研究者又把它称为表面附着物 (surface coatings) (Dong et al., 2000);另外在一些湖泊学、海洋学或生物学的研究中,研究者也有时把它们称为附着生物 (periphyton or aufwuch) (Farag et al., 1998; Wimpenny et al., 2000; Gray et al., 2001; Behra et al., 2002);在一些关于生物腐蚀的研究中,有时它们又被称为生物附着物或生物结垢 (biofouling) (Mazouni et al., 2001; Brizzolara et al., 2003),主要指附着在钢铁等各种材料上的生物膜,除了包括前述的成分外甚至还可能包括一些无脊椎动物和较大的海藻。在本研究中,主要是从环境化学的角度出发,把自然水体生物膜定义为存在于水环境固相基质表面,由微生物及其他有机成分,以及与微生物等有机成分相结合的铁氧化物、锰氧化物和其他无机矿物质共同组成的复合表面附着物。

对于水环境中的生物膜及其构成,不同学者从不同角度有不同的理解和认识,这里列举一些文献中的描述,供读者参考:①生物膜被定义为一种活跃地生长发育的单一或混合的微生物群体,其不可逆地附着于一种活性的或非活性的表面 (Walker, 1995),而且在自然水环境中,绝大部分矿物颗粒表面都覆盖着有机外壳,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表面吸附行为,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 (Schorer and Eisele, 1997);②生物膜主要由着生藻类、菌类以及一些附着于水体基底的岩屑组成 (Rutter, 1968; Farag et al., 1998);③生物膜可以被定义为附着基质上的微生物的集合体 (O'Toole et al., 2000);④生物膜是微生物、细菌的居所 (Watnick and Kolter, 2000);⑤所有的水下基质表面都覆盖着一层生物——生物膜,具有对污染物的较高活性、丰富的吸附表面积 (Lawrence et al., 2001);⑥生物膜由微生物群体 (其中有各种寄居者如固着细菌、原生动物、真菌和藻类)、非生物物质和有机聚合物基质 (包括细菌胞外聚物质、腐殖质等) 组成,即生物膜代表了一种稳定的由微生物细胞组成的复杂混合物的微生态系统,微生物细胞及非生物物质镶嵌在微生物分泌的有机聚合物基质中,并且附着到固体表面 (Schorer and Eisele, 1997);⑦在暴露于水中的任何基质表面都可以发现生物膜,代表诸如细菌、原生动物、真菌和藻类等微生物集合体 (Fuchs et al., 1996);⑧生物膜至少部分覆盖着水下基质的表面,代表着类似凝胶类型的一层有机体,主要含有胞外聚合物 (extracellular polymer substance, EPS)

(Flemming, 1995); ⑨生物膜不是一个单一的、无定形的集合体, 而是一个复杂的、具有一定功能的由微生物、有机物和无机物组成的生物集合体 (Rao et al., 1997); ⑩当微生物附着在基质表面并产生含水丰富、利于微生物着床的胞外聚合物体系时, 便形成生物膜 (Templeton et al., 2001)。

1.1.2 生物膜的基本特征

自然水体生物膜是一种典型的由生命物质和非生命物质、有机物和无机物组成的复合体, 在水环境中发生的自净过程中起非常重要的作用 (Sergi et al., 2002)。在自然水体中, 生物膜一般是以半稳定的、开放的动态系统的形式存在, 其组成处于动态的变化中: 水环境中的各种成分在生物膜上发生着合成、聚结、转化和降解等作用而成为生物膜的一部分, 同时还会随着生物膜的脱落重新回到水相中 (Nelson et al., 1996; Lünsdorf et al., 1997)。水环境中生物膜的形成和生长过程是物理、化学和生物过程综合作用的结果。在一个清洁的固体表面 (载体) 上, 生物膜的发育形成过程一般为: ①水中有有机分子从水中向载体表面运送, 其中一部分被吸附在表面上而快速形成有机分子膜, 改良载体表面物理化学性质; ②水中一些浮游的微生物细胞被传送到改良的载体表面, 碰撞到载体表面的细胞一部分被表面吸附一段时间后因水力剪切或其他物理、化学和生物作用而解吸出来, 另一部分则被表面吸附后变成不可解吸的细胞; ③不可解吸的细胞可以摄取并消耗水中的底物和营养物质, 进行新陈代谢, 并可能产生大量的胞外聚合物等产物, 将微生物细胞紧紧地结合在一起, 形成生物膜, 并不断积累; ④生物膜中的细胞在增殖的同时亦发生衰老、脱离以及向水中释放游离细胞, 最终生物膜中的细胞和其他物质的增多与减少达到相对稳定的动态平衡, 形成一个稳定的微生态系统 (Characklis and Marshall, 1990; Wimpenny, 1996)。图 1-1-1 简单示意了这一过程, 图 1-1-1 (a) ~ (d) 分别对应前面的 4 步过程。显然, 在生物膜的形成过程中, 胞外聚合物对生物膜的形成至关重要, 起到了黏合剂和稳定剂的作用: 凝胶状的胞外聚合物首先附着在水环境中的各种基质表面, 使得各种微生物和矿物质逐步黏附到基质上, 而微生物代谢产生的更多胞外聚合物进一步维持了这种体系的稳定 (Costerton et al., 1987; White, 1996; Schorer and Eisele, 1997)。

影响生物膜形成和生长的因素有很多, 主要包括水的流速、基质类型、水中微生物的数量和种类、水中有机和无机化学组成、水体的地球化学环境以及光照、水温等。对于影响生物膜形成和生长的因素, 本书第 2 章中有较详细的论述。

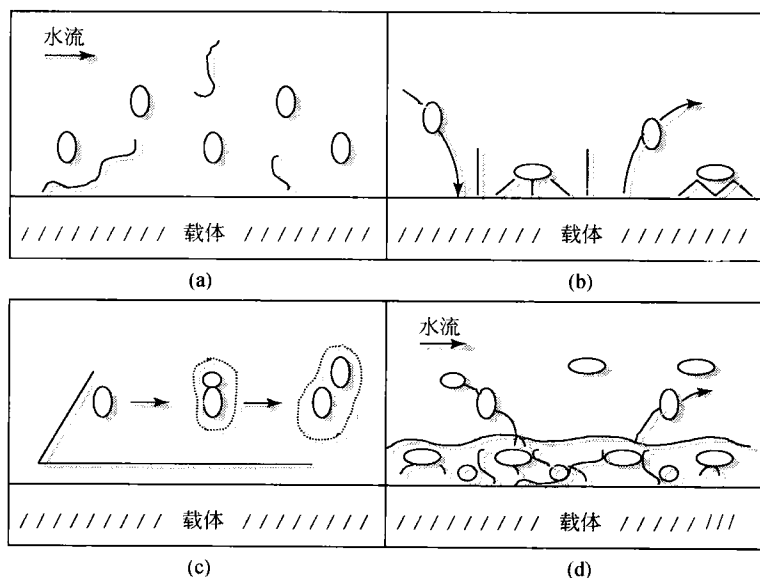


图 1-1-1 生物膜在载体表面的附着和生长过程

对于水中生物膜结构和其中微生物的研究自从 Leeuwenhoek 发明了显微镜之后就已经开始了 (Wimpenny et al., 2000)。早期的研究使用光学显微镜, 通常把玻璃片放在各种水溶液中培养并观察生物膜 (Cholodny, 1924; Henrici, 1933)。当时的研究主要集中在生物膜中的原生动物、一些低等的后生动物和藻类上, 对其中细菌的系统研究则是 20 世纪初开始的 (ZoBell and Allen, 1935; ZoBell, 1943)。研究发现生物膜是高度有组织性的结构, 广泛存在于水中的表面上, 微生物趋向于形成生物膜, 因为所附着的表面的“触角”效应 (antenna effect) 提供了适合于微生物生长的环境, 而且不同微生物在空间上的接近也是有利的, 如对难降解有机质的利用, 有利于共代谢的进行 (Hermansson and Marshall, 1985; Power and Marshall, 1988)。不同生物膜的结构差异很大, 现代技术的发展为生物膜的这种复杂的异质结构的研究提供了有效的工具, 如各种电子显微镜, 包括透射电镜 (transmission electron microscope, TEM)、扫描电镜 (scanning electron microscopy, SEM)、原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM)、共聚焦激光扫描显微镜 (confocal laser scanning microscopy, CLSM)、微分干涉相衬 (differential interference contrast, DIC) 显微镜等, 以及微电极等 (Caldwell et al., 1992; Keevil and Walker, 1992; Nyvad and Fejerskov, 1997; Vroom et al., 1999)。如有些研究人员利用这些技术发现了生物膜中由胞外聚合物聚集细胞组成的柱状

物 (Keevil and Walker, 1992) 以及蘑菇形结构和一些通道结构 (Stoodley et al., 1994; Wimpenny et al., 2000)。Lünsdorf 等 (1997) 在德国马格德堡附近的易北 (Elbe) 河中用电子显微镜的盖玻片或光学显微镜的载玻片培养生物膜, 经过有关预处理后, 进行超薄切片, 分别用普通光学显微镜、荧光光学显微镜、电子显微镜和能量散射 X 射线分析生物膜的超微结构, 发现膜上的典型微生物 [类鞘铁菌属 (*Siderocapsa*) 或亚硝化单胞菌属 (*Nitrosomonas*) 的细菌] 主要是以 6 ~ 30 个细菌组成的小菌群的形式存在, 菌群由一层包膜覆盖, 矿物质主要附着在包膜外面, 其中铁和锰全部在包膜外面, 铝则有一部分进入包膜内, 处于细胞之间, 而在细胞内部则没有这些金属。作者认为包膜可能主要起到保护细胞免受金属毒性的影响, 而表面的铁和锰可能会起到为细胞提供能量的作用。

1.2 自然水体中的重金属

1.2.1 水环境中重金属的危害与环境行为

随着人类社会的发展和技术的进步, 人类活动对天然水环境的影响日益严重, 使很多湖泊、河流以及近岸海水受到污染。在人类排放的这些污染物中, 重金属由于其不可降解性、生物积累效应以及其较低浓度即有较大毒性等特点, 而成为水环境中的一类重要污染物。此外, 水中的重金属还会通过灌溉、疏浚作业和生物体的运动等多种途径对陆地生态系统造成污染, 因此对水生和陆地的生态系统都具有一定的危害作用, 并最终对人体健康构成一定的威胁。

重金属在水环境中可能发生吸附、氧化—还原反应、配位体吸附反应、沉淀或溶解或者被生物体摄取吸收等作用, 这些反应或作用在决定水环境中痕量金属的行为、迁移、转化和最终归宿的过程中具有非常重要的意义 (Tessier et al., 1996; Farag et al., 1998; Dong et al., 2000; Emerson, 2000)。

1.2.2 影响水环境中重金属行为的因素

由于前述重金属的危害, 对于自然水体中重金属行为的研究已经成为一个在环境相关领域中的研究热点, 而且关注度还在不断增加。由于有很多因素影响水环境中重金属的行为, 而且这些因素之间还存在相互作用 (Shlokovitz and Copland, 1982; Honeyman and Santschi, 1988), 因此, 要真正全面了解重金属的行为就需要综合考虑这些因素, 需要化学、生物、地理和物理等学科的交叉, 后面

提到的很多研究证明了这种跨学科性质。这些影响因素主要有两大类：一类是天然水溶液的一些性质，如溶液的 pH、 pE 、各种离子的种类和浓度、各种溶解的有机质（有机配体）的浓度、水中的溶解氧等；第二类主要是水中的各种固相表面的性质和构成（包括固相的类型、表面特征和表面积等），这些表面由于其吸附和结合特征而起到至关重要的作用，这些固相表面主要包括水中的生物体（主要是各种水生植物和各种微生物）表面和水中的各种矿物质（包括悬浮颗粒物和表层的沉积物）表面，而这两种表面通常是相互结合的，特别是微生物和矿物质通常是共存的。这两类因素之间又是互相影响的。另外还有一些因素，如光照、温度、水的扰动情况等，通过前两类因素间接影响重金属的行为。

很多关于天然水体中重金属的研究都证实重金属主要是结合在这些固相表面上的，水中自由金属的含量很少。如 Forstner 和 Wittmann (1981) 提到沉积颗粒中微量元素的含量比相应水相中的金属含量高 $10^3 \sim 10^5$ 倍。又如王晓蓉等 (1982) 在研究金沙江中多种重金属在颗粒物中的分布时，发现颗粒物的重金属含量为其水相含量的 $10^3 \sim 10^7$ 倍。因此，重金属在水环境中固—液相表面的分配情况是影响其迁移转化的关键 (O'Donnel et al., 1985; Luoma, 1989)。大量研究表明，很多水体系统中固—液界面的吸附反应对有毒金属在水中的滞留时间及浓度影响很大 (Jenne, 1968; Honeyman and Santschi, 1988; Jannasch and Honeyman, 1996)。所以这些表面对水中重金属的直接影响要明显大于溶液性质的直接影响，水溶液的性质在很大程度上是通过影响这些固相表面的性质来影响水中金属的行为。因此，下面主要从这些表面出发介绍影响重金属行为的因素。

1. 表面反应

由于固相表面的重要作用，固相表面反应对于决定金属在固液相间的分配以及重金属对水环境的潜在影响方面起决定作用 (Jenne, 1968)。一般认为固相表面先与水发生反应，形成水合的界面，这种水合的界面表面往往带静电，在静电的作用或一些基团（如羟基、羧基、硫酰基和磷酰基等）的作用下与水中的各种离子发生反应 (Warren and Zimmerman, 1993)。控制和影响固相表面反应的因素有很多，主要有：①水环境的物理和化学性质，如 pH、离子强度、氧化—还原状况、水的流动、光照条件以及存在的生物群体的位置与活动等；②溶液相的构成，如溶液中各种成分的形态类型和浓度；③固相吸附剂的类型及其浓度，以及相关反应的动力学 (Tessier et al., 1989; Warren and Zimmerman, 1994a; Small et al., 1999, 2001)。pH 是最重要和最基本的因素，它直接影响溶液中固相表面的电荷和各组分的形态，决定阴阳离子在液相和固相间的分配，进而影响它们的移动性、反应活性、生物可利用性、生物积累特征以及毒性 (Warren and

Haack, 2001), 因此它是水环境中重金属行为的主要控制变量。离子强度主要通过两种方式影响重金属的行为: 一是影响溶液中各形态的反应活性, 高的离子强度降低活性或参加反应的组分的有效浓度; 二是影响界面的电荷扩散区的厚度, 高离子强度降低该区的厚度。因此高离子强度通常会减少溶液中金属与固相表面功能团之间的表面络合反应的数量 (Puls et al., 1991; Lores and Pennock, 1998)。氧化—还原状况从很多方面影响金属的行为: 自然水体中的金属通常有不止一种的氧化态, 不同氧化态的金属的可移动性、溶解性、毒性和反应活性一般都不相同 (Newman et al., 1998; Brown et al., 1999a, 1999b)。水生生物, 特别是微生物, 在水环境的氧化—还原过程中往往起很重要的作用, 主要通过光合作用和分解作用, 改变水中氧和 H^+ 的浓度, 在局部强烈影响金属行为。它们通过酶的作用可以将金属从高毒性的高价态还原到低毒性的低价态, 如从 Hg^{2+} 到 Hg^0 (Ogunseitan and Olson, 1991; Saouter et al., 1994), 还可以还原沉积物和底泥中的金属氧化物 (如铁和锰等的氧化物) (Lovley and Chapelle, 1995)。当然, 也有某些种类的微生物可以把低价的自由金属氧化成金属氧化物 [如 $Fe(II)$ 和 $Mn(II)$ 的氧化] (Emerson, 2000)。金属氧化物的氧化和还原伴随着金属氧化物的沉淀或溶解, 因此也就伴随着与金属氧化物相结合的各种污染物的沉淀和溶解, 所以可以认为体系的氧化—还原状态还会影响水中各成分在固液相间的分配。光照条件对金属行为的影响主要是通过自养生物的光合作用完成的: 提高局部的氧浓度和 pH, 促进微生物和其他固相表面对金属的吸附 (Kuenen et al., 1986; Hartley et al., 1996), 同时为金属离子向细胞内的主动运输提供能量 (Pawlik and Skowronski, 1994), 如一些微藻对重金属的吸附 (吸收) 在光照时得到了增强 (Pawlik and Skowronski, 1994; Subramanian et al., 1994)。水的流动或扰动对金属行为的影响主要是影响局部微环境, 降低界面扩散层的厚度 (Riber and Wetzel, 1987), 同时还可能由于对流的存在而穿透扩散层 (Gunderson and Jorgensen, 1990), 从而有利于固液界面之间组分的交换。

2. 几类重要的固体物质

这里主要介绍铁锰氧化物、天然有机质和微生物等几种在天然水环境的界面反应中普遍存在而且起主要作用的一些固相物质。

1) 水合铁锰氧化物

矿物质表面, 特别是水合铁锰氧化物表面在水环境的界面反应研究中受到很大关注, 这主要是由于它们在水环境中广泛存在和含量丰富, 以及它们被证实了的地球化学反应活性 (Honeyman and Santschi, 1988; Brown et al., 1999a, 1999b)。水中的金属可以通过很多途径结合到矿物质表面, 如离子交换 (非专

属吸附)和一些表面基团的专属吸附(表面络合)等表面反应、共沉淀(形成固体溶液)以及以单独的氧化物或水合氧化物形式存在的沉淀(Martinez and McBride, 1998)。水环境中,铁、锰的水合氧化物广泛存在于其他各种矿物基质(如黏土、碳酸盐、铝硅酸盐等)以及一些微生物的表面,形成表层的附着物,它们相对于所附着的基质的质量可能比较小,但常常会决定这种复合体的地球化学反应活性(Warren and Zimmerman, 1993, 1994b; Coston et al., 1995)。矿物质的吸附特征受很多因素影响,如结晶度(Martinez and McBride, 1998)、晶体缺陷的数目(Banfield and Hamers, 1997; Webster et al., 1998)、共存的杂质,存在的生物或非生物的有机表面附着层、粒径(Brown et al., 1999a, 1999b)等。

铁作为地壳中第四丰富的元素广泛存在于水圈、岩石圈、生物圈和土壤圈中,有包括各种氧化物和水合氧化物在内的16种氧化物形式,其中很多种都比较稳定,具有较高的比表面积,因而有较高的表面反应活性(Cornell and Schwertmann, 1996),对它的研究有很多(Dzombak and Morel, 1990)。其中文献中经常提到的无定形铁氧化物、铁的氢氧化物或水合铁氧化物(HFeO)由于其表面反应活性高,吸附能力较强而被认为是最重要的一类,一般可以认为它们与铁铁矿(ferrihydrite)相同或类似(Cornell and Schwertmann, 1996)。而且水合铁氧化物由于在绝大多数的水环境中都有很可观的量存在或生成,因此它们可能会对水环境中重金属的行为产生很重要的影响,这种影响在很多研究中得到了证实(Honeyman and Santschi, 1988; Brown et al., 1999a, 1999b)。不同水体中生成的天然水合铁氧化物的状态和特征往往不同,而且天然水体中的水合铁氧化物通常还包含大量的其他元素(如磷、钙、硅等),因此这些铁氧化物的迁移和吸附特征也往往不同(Perret et al., 2000)。所在水环境的一些基本参数,如离子强度、铁对水中有机的相对浓度、水中有机的性质以及水的pH都对铁氧化物的形态类型有影响(Perret et al., 2000)。

相对于铁氧化物而言,对锰氧化物的研究较少,但正在受到越来越多的关注(Tebo et al., 1997; Nelson et al., 1996, 1999a)。天然水中锰氧化物中的锰一般为三价到四价,通常表示为 MnO_x (x 介于1和2之间),主要包括氧化物、水合氧化物和一些锰酸盐,其中还包含一些平衡电荷的各种低价阳离子(Tebo et al., 1997)。锰是地壳中仅次于铁的第二丰富的过渡金属元素,因此在水环境中也有比较广泛的存在,只是多数情况下含量明显低于铁。与铁氧化物类似,锰氧化物也较稳定,溶解度较小(Stumm and Morgan, 1996),在水中通常形成无定形的或结晶较差的一些小的沉淀形式(Fortin et al., 1993; Tessier et al., 1996),因此也具有很高的表面反应活性。所以水合锰氧化物对很多金属都表现出了很高的吸附富集效率(Tessier et al., 1996; Fuller and Harvey, 2000),而且很多研究都表

明它往往有比铁氧化物更高的反应活性 (Bendell-Young and Harvey, 1992; Nelson et al., 1999a)。在天然水环境中, 这些水合锰氧化物的生成一般被认为是微生物控制的过程 (Nealson et al., 1989; Sunda and Huntsman, 1987), 而且通过生物作用氧化生成的锰氧化物的表面活性要明显比非生物来源的锰氧化物的表面吸附活性高 (Nelson et al., 1999a, 1999b)。

2) 天然有机质

在天然水体中, 除铁锰氧化物等矿物质以外, 还有一些固体物质影响金属的行为, 其中主要是各种有机质。这些有机质包括非生命的天然有机质 (NOM) 和有生命的各种微生物 (如各种细菌、真菌和藻类等) 及其分泌物 (如胞外多糖等聚合物)。它们都能比较有效地吸附痕量金属, 相对于金属氧化物等, 它们更易变化, 表面拥有更多不同类型的表面官能团 (Fein et al., 1997, 2001; Lofts and Tipping, 1998); 而且矿物质的羟基官能团一般只在 pH 较高时才有比较强的吸附能力 (通常为 6~8, Dzombak and Morel, 1990; Wilson et al., 2001), 而有机质的表面则可以在更低的 pH 下有效地进行吸附 (Fein et al., 1997, 2001; Wilson et al., 2001)。这里主要介绍 NOM, 微生物的情况将在其后介绍。

NOM 包括天然水生态系统中所有的碎屑状的有机质 (detrital organic matter), 但不包括活的生物体以及人工合成来源的有机质 (Buffle, 1990), 它们是大多数淡水环境中的一种重要组分, 其可能来源主要包括水体自身的生物生产和转化、外部环境进入、底泥有机质的释放以及海洋水环境中海岸地区的贡献 (Warren and Haack, 2001)。NOM 根据是否可以通过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜可分为溶解态 (dissolved organic matter, DOM) 和颗粒态 (particulate organic matter, POM)。腐殖质, 包括腐殖酸 (humic acid, HA) 和富里酸 (fulvic acid, FA), 是 NOM 中较稳定的组分, 也是水中最具表面反应活性的 NOM, 还是水中主要的 NOM (占水中 NOM 的 40%~80%, Boerschke et al., 1996; Hamilton-Taylor et al., 1996)。它们既有溶解态的, 也有颗粒态的 (Frimmel, 1998), 其在水环境中的浓度通常与水中无机盐的浓度接近, 可以高达 5mg C/L 左右 (Egeberg et al., 1999)。

水环境中的 NOM 通常还会结合到金属氧化物等矿物质表面, 改变矿物质表面的特征, 影响矿物质与金属之间的相互作用 (Frimmel and Huber, 1996; Mayer, 1999)。这种影响与特定的金属、矿物表面以及 NOM 分子的特征、NOM-矿物间的相互作用有关, 有的情况下结合的 NOM 促进矿物质对金属的吸附, 有的情况下则相反 (Düker et al., 1995; Lenhart and Honeyman, 1999)。

NOM 分子由于带负的表面电荷, 因此具有结合金属离子的能力, 这方面的研究有很多 (Tipping and Hurley, 1992; Takács et al., 1999; Sauvé et al., 2000)。