

## \* 研究简讯 \*

# 有机氯类农药对自然水体生物膜吸附 Pb, Cd 能力的影响\*

李 鱼 刘 亮 董德明 杨 帆 花修艺 张菁菁

吉林大学环境与资源学院, 长春 130023

**摘要** 利用 Langmuir 吸附等温曲线研究了自然水体生物膜同时吸附有机氯类农药和 Pb, Cd 的热力学特性, 并与生物膜先吸附不同浓度的有机氯类农药后再吸附 Pb, Cd 的规律进行了比较. 结果表明, 有机氯类农药能够促进生物膜对 Cd 的吸附, 而降低对 Pb 的吸附能力, 还分析了产生这种影响的原因.

**关键词** 生物膜 有机氯类农药 吸附 Pb Cd

在自然水环境中, 绝大部分矿物颗粒表面覆盖着有机质, 这些有机质由腐殖酸物质和生物膜(附着基质上的微生物的集合体, 并由金属氧化物, 如铁、锰和铝氧化物, 有机质和少量矿物质等)组成, 它们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<sup>[1-3]</sup>, 尤其是自然水体生物膜常被用来研究痕量重金属在水环境中的迁移转化规律以及重金属在水环境中的分布规律<sup>[2-5]</sup>, 同时还起到监视污染指标的作用<sup>[6]</sup>, 其中, 相对于生物膜上有机质而言, 膜上金属氧化物(铁、锰氧化物等)在影响水环境中痕量重金属迁移转化的过程中, 起着主要的作用<sup>[2-4]</sup>. 但是近年来农业生产中大量施用的有机氯类农药, 使土壤和江河受到不同程度的污染, 由于有机氯类农药不易降解, 残留期长<sup>[7]</sup>, 易被河流底泥和水中的矿物颗粒所吸附<sup>[8, 9]</sup>, 且能与水体中的重金属发生相互作用<sup>[10-12]</sup>, 因而会影响河流中重金属的迁移转化. 因此研究有机氯类农药对生物膜吸附重金属的影响, 拓展自然水体生物膜的应用, 具有重要的理论和实际意义.

## 1 实验部分

### 1.1 自然水体生物膜的获取

本实验利用培养法获取生物膜<sup>[4, 5]</sup>, 将载玻片

(48 mm × 75 mm × 1 mm) 固定在玻载生物膜培养装置(专利号: ZL 01 202517.8, 下同)上<sup>[13]</sup>, 置于长春南湖水面下 30 cm 处, 培养 15 d, 以获取生物膜.

### 1.2 自然水体生物膜主要化学组分的测定

自然水体生物膜主要化学组分包括金属氧化物(铁、锰氧化物等)、有机质及少量矿物质<sup>[3, 14]</sup>. 膜上铁、锰氧化物含量用铁、锰的含量表示: 取培养好的带有生物膜的载玻片, 用二次去离子水润洗后, 放入 100 mm 的玻璃培养皿中, 加入 25 mL 15% HNO<sub>3</sub> 溶液, 摇动处理 24 h, 并用 WYX-9004 型原子吸收分光光度计(沈阳仪通仪器有限公司)测溶液中铁、锰的含量<sup>[2, 4, 5, 15]</sup>.

### 1.3 试验步骤

**1.3.1 吸附有机氯类农药的生物膜对 Pb, Cd 的吸附** 自然水体中, 有机氯类农药的浓度约为 0.2 ~ 0.5 μg/L<sup>[16]</sup>, 因此本实验选取含有浓度分别为 0, 0.1, 0.5, 2.0, 5.0 μg/L 有机氯类农药(利用有机氯类农药标准样品配制, 包括 α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, O, P-DDT, O, P-DDE, P, P-DDD, P, P-DDT, PCNB 等 9 种有机氯农药)的微量矿物质溶液(minimal mineral salts, MMS)各 800 mL, 分别取 10 片培养好的生物膜, 用 MMS 溶液润洗后放在

2003-01-13 收稿, 2003-03-17 收修稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 20077011)、“高等学校骨干教师资助计划”(教技司[2000]65号)以及吉林大学创新基金资助项目

E-mail: liyuxx@mail.jlu.edu.cn

聚丙烯架上, 25℃下, 用磁力搅拌器连续搅拌 24 h, 进行吸附实验.

使用 5 种浓度(0.5~2.5 μmol/L)的铅、镉溶液进行生物膜连续的、同时吸附铅、镉的实验. 分别将上述吸附过各种浓度有机氯类农药的生物膜, 用 MMS 溶液润洗后, 每 2 片放在一个聚丙烯架上, 然后置入盛有 800 mL 含有 5 种浓度的铅、镉吸附液中, 并用 0.01 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节并保持吸附液 pH = 6.0 ± 0.1, 25℃下, 用磁力搅拌器连续搅拌 24 h, 进行吸附实验.

**1.3.2 生物膜同时对有机氯类农药和 Pb, Cd 的吸附** 另取培养生物膜, 分别进行有机氯类农药(浓度为 1.0 μg/L)存在和不存在有机氯类农药情况下, 生物膜吸附铅、镉(浓度为 0.5~2.5 μmol/L)的实验, 其他步骤同 1.3.1.

吸附平衡后, 从吸附液中取出带有生物膜的玻璃片, 用不含有铅、镉的 MMS 溶液润洗 1 s 后, 放入 100 mm 的玻璃培养皿中, 加入 25 mL 15% HNO<sub>3</sub> 溶液, 摇动处理 24 h, 用 WYX-9004 型原子吸收分光光度计测溶液中被生物膜吸附的铅、镉含量<sup>[3, 4]</sup>, 另用沈分 SML-III 型石墨炉原子化装置测平衡溶液中铅、镉的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 培养的生物膜组分分析

以长春南湖作为代表性水体, 培养生物膜. 经过 15d 的培养, 1.3.1 使用的生物膜上 Fe 氧化物的含量为(447 ± 40) μmolFe/m<sup>2</sup>(n = 15), Mn 氧化物的含量为(424 ± 32) μmolMn/m<sup>2</sup>(n = 15), 而 1.3.2 使用的生物膜上 Fe 氧化物的含量为(517 ± 46) μmolFe/m<sup>2</sup>(n = 15), Mn 氧化物的含量为(330 ± 28) μmolMn/m<sup>2</sup>(n = 15). 由于生物膜培养过程中, 水温变化较大, 导致膜上的金属氧化物的含量也存在一定的差异, 但膜上 Fe 氧化物的含量均高于同期培养的生物膜上 Mn 氧化物的含量.

### 2.2 吸附有机氯类农药的生物膜对 Pb, Cd 的吸附特性

利用 Langmuir 方程对吸附有机氯类农药的生物膜吸附 Pb, Cd 的热力学数据进行拟合, 结果见表 1.

从表 1 可以看出, 吸附有不同浓度有机氯类农药的生物膜连续吸附 Pb, Cd, 存在如下的规律: 对

表 1 吸附有机氯类农药的生物膜对 Pb, Cd 吸附的热力学数据拟合结果

有机氯类农药的浓度 / μg·L <sup>-1</sup>	Langmuir 方程(1/Γ = 1/Γ <sub>max</sub> + K/Γ <sub>max</sub> ·1/C)					
	Pb			Cd		
	Γ <sub>max</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	r	K	Γ <sub>max</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	r	K
0	99.0099	0.9961	0.0198	15.6740	0.9920	0.2398
0.1	103.0927	0.9277	0.0563	21.7865	0.9680	0.3398
0.5	97.0874	0.9833	0.0097	22.3214	0.9733	0.2679
2.0	74.0740	0.9822	0.0222	24.0415	0.9708	0.4999
5.0	58.4795	0.9638	0.0041	25.5794	0.9667	0.5269

于 Pb, 当有机氯农药的浓度较低时, Pb 的最大吸附量同空白吸附量相近(即没有吸附有机氯类农药的生物膜吸附 Pb 的最大吸附量), 而随着有机氯类农药浓度的升高, 生物膜对 Pb 的最大吸附量逐渐降低, 表明有机氯类农药降低了生物膜对 Pb 的吸附能力; 由于有机氯类农药易被生物膜所吸附, 而 Pb 与有机物之间的络合作用很弱(悬浮物和底泥中 Pb 的有机结合态的含量很小<sup>[17]</sup>), 因而它们之间几乎不存在协同吸附, 而存在较强的竞争吸附作用, 即有机氯类农药占据了生物膜上较多的吸附位, 从而抑制了生物膜对 Pb 的吸附<sup>[10]</sup>; 对于 Cd 来说, 其吸附规律与 Pb 相反: 当有机氯类农药的浓度较低时, 其最大吸附量与空白吸附量相近, 但是随着有机氯类农药浓度的升高, 生物膜对 Cd 的最大吸附量也逐渐增加, 即有机氯类农药促进生物膜对 Cd 的吸附. 由于 Cd 易与有机大分子螯合或被有机成分束缚形成有机态 Cd<sup>[11, 12]</sup>, 致使溶解度很小且易被生物膜吸附的有机氯大分子增大了 Cd 在生物膜上的吸附, 特别是吸附剂吸附有机非离子型大分子并形成有机复合体时, 对重金属 Cd 有明显的吸附<sup>[10]</sup>, 其原理是分子吸附. 但是相对于 Pb 来说, 随着有机氯类农药浓度的增加, 生物膜吸附 Cd 的能力变化相对较小.

事实上, 吸附机制是多种多样的, 不管是吸附 Pb 还是 Cd, 在吸附过程中, 各种吸附可能共存, 也可能以其中一种为主, 而各种吸附作用对不同的金属有不同的作用, 有的甚至完全相反<sup>[10]</sup>, 因而表现出不同的吸附规律.

### 2.3 生物膜对有机氯类农药和 Pb, Cd 同时吸附的特性

有机氯类农药存在和不存在的条件下, 生物膜吸附 Pb, Cd 的热力学数据用 Langmuir 方程进行拟合的结果见表 2.

表2 生物膜同时吸附有机氯类农药和 Pb, Cd 的热力学数据拟合结果

元素 (有机氯类农药不存在时) (有机氯类农药存在时 1.0 $\mu\text{g/L}$ )	Langmuir 方程 ( $1/\Gamma = 1/\Gamma_{\max} + K/\Gamma_{\max} \cdot 1/C$ )					
	$\Gamma_{\max}$	K	r	$\Gamma_{\max}$	K	r
Pb	30.3951	0.0699	0.9709	28.5714	0.1628	0.9718
Cd	20.5761	0.3848	0.9827	24.0385	0.4303	0.9787

从表2可以看出,对于Pb来说,当吸附液中有机氯类农药不存在时,生物膜吸附Pb的最大吸附量为30.3951 mg/L,当吸附液中存在有机氯类农药时,生物膜对Pb的最大吸附量为28.5714 mg/L,说明当体系中有有机氯类农药和重金属同时存在时,有机氯类农药使生物膜对Pb的吸附降低,约降低6%;对于Cd来说,则正好相反,当有机氯类农药和重金属同时存在的时候,生物膜对Cd的最大吸附量(24.0385 mg/L)大于重金属单独存在时生物膜对Cd的最大吸附量(20.5761 mg/L),约增加17%,即有机氯类农药促进了生物膜对Cd的吸附,与2.2所得出的结论相吻合,同时也说明有机氯类农药和Pb, Cd之间存在着干扰吸附现象(见图1和2)。

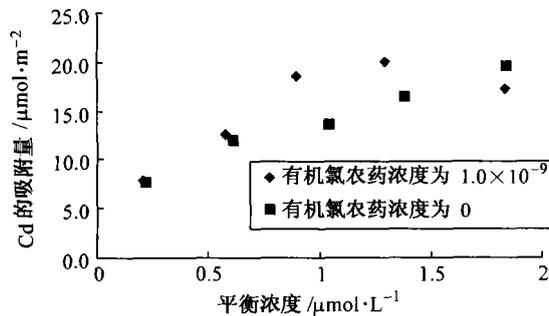


图1 有无有机氯类农药时生物膜对Cd的吸附等温曲线

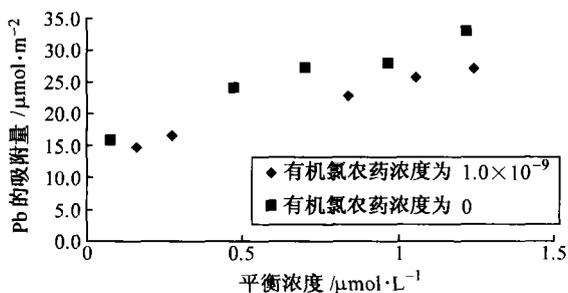


图2 有无有机氯类农药时生物膜对Pb的吸附等温曲线

在自然界中,有机氯类农药的浓度一般较低,大约在0.2~0.5  $\mu\text{g/L}$  范围之间<sup>[16]</sup>,由以上分析表明在此浓度范围内,有机氯类农药对生物膜吸附Pb的影响小于生物膜吸附Cd的影响,即自然界中残

留的有机氯类农药对水体中Cd的迁移转化影响程度相对较大。

另外, Dong 等利用选择性萃取技术及相关性分析方法研究自然水体中生物膜吸附铅、镉的成果表明:自然水体中生物膜吸附铅是由膜上锰氧化物控制的,吸附镉主要是由膜上铁氧化物控制的,有机质的相对作用较小<sup>[3, 14]</sup>,可以解释无有机氯类农药存在(表1, 2)时,生物膜吸附Pb, Cd能力存在的差异。

### 3 结论

自然水体中一定浓度的有机氯类农药能够影响生物膜对重金属的吸附,即有机氯类农药的存在可以抑制生物膜对Pb的吸附,同时促进生物膜对Cd的吸附。自然水环境中残留的有机氯类农药的含量水平较低,自然水体生物膜可以同时吸附有机氯类农药和Pb, Cd,对于Pb而言,有机氯类农药对生物膜吸附Cd的影响程度相对较大,有利于水环境中Cd在固相(生物膜)中的吸持。

### 参 考 文 献

- Schorer M, et al. Accumulation of inorganic and organic pollutants by biofilm in the aquatic environment. *Water Air and Soil Pollution*, 1997, 99: 651
- Nelson Y M, et al. Lead binding to metal and organic phases of natural aquatic biofilms. *Limnol Oceanogr*, 1999, 44(7): 1715
- Dong D, et al. 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. *Water Res*, 2000, 34 (2): 427
- Dong D, et al. Investigation of Fe, Mn oxides and organic material in surface coatings and Pb, Cd adsorption to surface coatings developed in different natural waters. *Microchemical Journal*, 2001, 70(1): 25
- Farag A M, et al. Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d' Alene River Basin, Idaho. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 1998, 34, 119
- Fuchs S, et al. Biofilms in freshwater ecosystems and their use as a pollutant monitor. *Wat Sci Tech*, 1996, 34 (7~8): 137
- 张秀芳,等. 辽河中下游水体中多氯有机物的残留调查. *中国环境科学*, 2000, 20 (1): 31
- 冈 吉,等. 土壤和水中的农药. 北京: 科学出版社, 1985. 6~8
- Lawrence J R, et al. Sorption and metabolism of selected herbicides in river biofilm communities. *Can J Microbiol*, 2001, 47: 634
- 张光辉. 毒性金属在包气带中的迁移转化——以镉为例. 北京: 地震出版社, 1996. 71~78
- 邓南圣,等. 环境化学教程. 武汉: 武汉大学出版社, 2000.

- 109~110
- 12 杨忠芳,等. 现代环境地球化学. 北京:地质出版社,1996. 282~283
- 13 董德明,等. 玻载生物膜培养装置. 中国专利号:ZL 01 2 02517.8, 2001
- 14 董德明,等. 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. 高等学校化学学报, 2001, 22 (8): 1379
- 15 Lion L W, et al. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. Environ Sci Technol, 1982, 16: 660
- 16 郎佩珍. 松花江中有机物的变化及毒性. 长春:吉林科学技术出版社, 1998. 1~9
- 17 《环境中重金属研究文集》编辑组. 环境中重金属研究文集. 北京:科学出版社, 1988. 162~165

(上接 832 页)

### 1.2 可持续农业

- (1) 与自然环境研究理事会和经济与社会研究理事会一道,在“农业经济与土地使用”框架下支持可持续农业的发展;
- (2) 协调 BBSRC 研究所和大学间对可持续农业的研究;
- (3) 鉴定对多用途和可持续农业起重要作用的性状,如抗病、资源使用效率、发育的调控、优质产品和石化产品替代等;
- (4) 深化对景观生态的理解,利用这一信息更好的模拟各种变化造成的影响,如气候变化、新的农业措施和农作物等;
- (5) 资助改善精细农业(包括牲畜)的研究,如生物成像、遥感和模拟;
- (6) 利用基因组学和功能基因组学去了解病原与寄主间的相互作用;
- (7) 推动动植物疾病流行病学及用于预测疾病发生的模型的研究;
- (8) 深入了解生产、福祉和动物健康状况之间的平衡;
- (9) 资助对害虫和病原体早期诊断所需科学和相关技术的研究;
- (10) 支持对接种疫苗疗法的深入研究,尤其是在使用疫苗控制动物传染疾病方面的研究.

### 1.3 健康有机体

- (1) 继续资助动物及人的生理与发育方面的研究;
- (2) 与医学研究理事会(MRC)共同建立用于科研的国家级人体干细胞库;
- (3) 扩大在干细胞培养、变异及相关胚胎学方面的研究群体的规模及产出;
- (4) 建立细胞输送工程和移植存活方面的计划;
- (5) 将基础生物学和工程技术有机结合,支持工程组织的开发和生产;
- (6) 将对正常脑功能的研究从基因上升到细胞再到功能和行为;
- (7) 资助交叉学科研究,包括利用基因组学去理解节食与基因间相互作用的关系;
- (8) 继续支持健康衰老的研究;
- (9) 通过加入一些协调性组织,如跨理事会基因组学协调委员会和干细胞资助者论坛,来改善与其他基金组织在研究方面的合作.

### 1.4 生物学应用前景

- (1) 利用基因组学和生物信息学技术设计优化的细胞系统,广泛用于如生物催化剂、环境生物技术和生物材料;
- (2) 推动微生物和植物作为改良原材料用于食品加工及其他工业原料可持续来源的研究;
- (3) 推动微生物、植物和动物次生代谢作为新的化学、药品和酶的来源的研究;
- (4) 深化食品病原体和发病机理的一体化生物学研究;
- (5) 研究“难以培养的微生物”以深入了解生物多样性,并作为新技术和新产品的潜在来源;
- (6) 支持新的用于高通量筛选新药和生物靶标的研发;
- (7) 通过合理设计和生物选择的最佳结合来改良催化工程;
- (8) 扩大微生物和植物在环境生物技术中的感应和生物治疗方面的应用;
- (9) 推动与工业界的合作资助机制.

### 2 发展基本工具、资源和新技术,促进对生物科学的进一步理解.

新工具、新资源和新技术对于全方位深化对生物科学的理解起着关键作用,并随着生物科学的日趋数据化而变得尤为重要. 理事会未来5年的重点:

- (1) 为生物信息学开发新资源、设备和软件;
- (2) 实施 GRID 计划,通过支持若干重点研究中心的工作,从生物学的主要领域集成数据;
- (3) 在植物和微生物代谢方面建立国家资源;
- (4) 开发结构生物学的高通量途径,涵盖从蛋白质表达达到结构确定与预测整个过程的所有方面;
- (5) 设计新的设备刻画多成分系统与活动分子的活动;
- (6) 鼓励在生物科学中建立和使用数学模型;
- (7) 将基因变异的范围集中到特定基因或基因组区域;
- (8) 加强生物纳米技术方面跨学科研究的基础.

(范英杰 鲁荣凯 江虎军 编译)