

·固废处置与处理·

混合菌对表层沉积物中重金属形态及生物有效性的影响

Impacts of Mixed Bacteria on the Fraction of Heavy Metals and Their Bioavailability in the Surface Sediment

张宇楠¹ 赵文晋¹ 郭霖³ 黎娜² 李鱼³

(1. 吉林大学环境与资源学院 长春 130012);

(2. 沈阳化工研究院 国家农药质量监督检验中心 沈阳 110021);

(3. 华北电力大学能源与环境研究中心 北京 102206)

摘要 采用改进的 Tessier 连续萃取法对表层沉积物中重金属(内源体系:Fe、Mn、Cu、Zn 和 Pb;外源体系:掺杂 Cu、Zn 和 Pb 后的 Fe、Mn、Cu、Zn 和 Pb)一定时间(45d)内的形态分布进行分析,探讨了混合菌对体系中重金属形态及生物有效性的影响。混合菌的加入促进了沉积物中 Fe 向可交换态、碳酸盐结合态的转变,Fe 的生物有效性显著提高;混合菌的掺杂导致了 Mn 向稳定态的移动,体系中 Mn 的各形态除可交换态含量均有所提高,且混合菌可以提高 Mn 的生物有效性;混合菌的存在增加了内源体系中 Zn 的铁锰氧化物态稳定性,外源体系中混合菌的添加促进了其活化作用,与混合菌前 33d 降低金属有效性相矛盾;混合菌加入使内源体系中 Pb 残渣态和外源体系中有有机质结合态升高,与混合菌加大 Pb 的有效性不吻合;混合菌可导致内源体系 Cu 的铁锰氧化物含量增加和铁锰氧化物态下降、Cu 的生物有效性提高,而外源体系中前 Cu 的碳酸盐结合态上升,混合菌降低了 Cu 生物有效性。

关键词 表层沉积物 混合菌 重金属 形态 生物有效性

Abstract The distribution of heavy metals (Fe, Mn, Cu, Zn and Pb) was analyzed through modified sequential extraction procedure during a period of 45days in the native system and exogenous system in the surface sediment mixed with Cu, Zn and Pb respectively, which was estimated to investigate the impacts of mixed bacteria on the fraction of heavy metals and their bioavailability. The results showed that the participation of mixed bacteria in sediment promoted the transition of Fe changing into the exchangeable fraction and carbonate-bound fraction, meanwhile the bioavailability of Fe significantly increased; the doping of mixed bacteria led the shifting of Mn to the stable fraction, an increasing apart from in exchangeable Mn was observed in the system, the bioavailability of Mn was improved also; the existence of mixed bacteria increased the stability of Fe/Mn-oxides fraction of Zn in the native system, the activation of Zn existing in the exogenous system was promoted, which was in contradiction with its performance of the first 33 days; mixed bacteria increasing the residual fraction of Pb in the native system and its organically-bound contents in the exogenous system was not inoculation with the role that mixed bacteria can increase the validity of Pb; in the native system, mixed bacteria increased the contents of Fe/Mn oxidation of Cu and its bioavailability while declined its Fe/Mn-oxides fraction, while in the exogenous system, mixed bacteria increased the carbonate-bound fraction of Cu but lowered its bioavailability.

Key words Surface Sediment Mixed Bacteria Heavy Metals Chemical Fraction Bioavailability

表层沉积物是水体的一个重要组成部分,也是水体中重金属污染物的源和汇^[1]。水体中重金属污染物可以通过物理、化学以及生物作用转移到沉积物中;同时沉积物中重金属污染物在环境条件(如温度、盐度、Eh 值、pH 值、离子强度、有机质、微生物)改变时也会释放到水体中,对水体造

成二次污染^[2-4]。细菌作为沉积物中的活性物质,对重金属的迁移转化有重要的贡献^[5]。施积炎等^[6]发现,假单胞菌对污染土壤 Cu、Pb 和 Zn 有很强的活化作用,而白腐真菌对 Cu、Zn 有活化作用,对 Pb 则表现为固定作用。Sliver^[7]的研究表明细菌能通过挥发作用,把汞从土壤环境中根除。

收稿日期:2009-10-28

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2004CB418501)。

作者简介:张宇楠(1985-),男,硕士研究生。研究方向:环境污染防治。

Barkay^[8]等证实了在受重金属 Cu、Zn、Cd、Pb 污染的土壤发现了格兰氏阴性菌对镉污染有耐性。但是,只考虑沉积物中重金属总量往往很难表征其污染的特性,而重金属形态研究可以揭示各种重金属在沉积物中的存在状态、形态毒性以及可能产生的环境危害^[9,10]。因此,对重金属在环境样品中化学形态的分析就成为一个热点问题^[11-14]。

本文主要分析了混合菌对表层沉积物内源体系(Fe、Mn、Cu、Zn 和 Pb)和外源体系(掺杂 Cu、Zn 和 Pb 后的 Fe、Mn、Cu、Zn 和 Pb)重金属形态分布和生物有效性的影响,以期通过菌类活化或固定重金属的作用对重金属污染的沉积物进行修复提供参考数据。

1 实验部分

1.1 沉积物的采集与前处理

表层沉积物于 2006 年 8 月 15 日在松花江吉林市区江段采集,采样点选择在虹滨桥,采集 0~10cm 的沉积物直接装入盛有一定体积微量矿物盐溶液(MMS)^[15]的塑料瓶,并在短时间内转移到实验室。样品采集后,采用湿法过筛,将表层沉积物过筛至 250 μ m,并利用沉淀法去除沙石,用磁力搅拌器搅拌均匀。

1.2 实验方法

将沉积物与 MMS 溶液 1:5 的体积混合,在恒温箱内将水温保持在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$,每天对样品曝气 1h,并保证曝气过程中对水底的沉积物不产生扰动,以模拟沉积物在自然水体中的存在状态。

模拟实验分为两个系列 4 组,分别为 B-M-、B+M-、B-M+、B+M+。M- 为内源体系即未添加重金属;M+ 为外源体系,分别添加 Cu、Zn、Pb 的硝酸盐 0.05mg/g 沉积物(干);B+ 为添加混合菌;B- 为未添加混合菌。分别在第 1、3、5、10、16、23、33、45d 取样,分别测定沉积物中重金属形态分布变化以及 DTPA 和 HOAc 可萃取态的含量变化。

沉积物中的细菌进行富集培养:将 5mL 无菌生理盐水加入过筛后的沉积物中,在涡旋振荡器上震荡 10min,静置 30min,取上清液加入到牛肉膏蛋白胨培养基中,培养 1~2d,再活化一次,所培养的细菌为混合菌。通过离心将混合菌与培养基分离,将混合菌投加到制备好的沉积物样品中,进行模拟实验。

采用改进的 Tessier 连续萃取法对沉积物中可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态和残渣态的重金属分别进行提取、测

定^[16,17],来分析混合菌对表层沉积物中重金属形态分布的影响。

采用乙酸(HOAc)萃取法和 DTPA 浸取法对沉积物进行萃取,以可萃取态重金属的含量变化来分析混合菌对沉积物中重金属的生物有效性的影响^[18]。

用 WYX-9004 型原子吸收光谱仪测定萃取液中的重金属 Fe、Mn、Cu、Zn 以及 Pb 的含量。

2 结果与讨论

2.1 混合菌对 Fe 的形态及生物有效性的影响

内源体系中混合菌的加入导致 Fe 的碳酸盐结合态含量明显增加,见表 1,而残渣态的含量下降。混合菌加入也引起了 Fe 的残渣态含量增高以及铁锰氧化物含量降低,与实验初期相比,混合菌的加入对 Fe 的可交换态和碳酸盐结合态含量增长的速度明显降低,可能由于实验过程中沉积物中微生物的活性不断变弱所引起的^[19]。

外源体系中,实验初期 Fe 的可交换态的含量增加,而实验末期,加入混合菌的试样中有机质结合态的含量比未加入混合菌的试样有所降低。内源和外源体系中,混合菌的加入均增加了 Fe 的碳酸盐结合态和可交换态的含量,而有机质结合态含量降低,说明混合菌的加入促进了 Fe 向不稳定的方向移动。

混合菌对 Fe 的单一萃取影响见表 1,在添加重金属的沉积物中混合菌活动对于 HOAc、DTPA 可萃取态的重金属影响要小于未掺杂重金属的沉积物,混合菌的加入降低了沉积物中 Fe 的生物有效性,与 Fe 的形态变化不吻合。

2.2 混合菌对 Mn 的形态及生物有效性的影响

如表 1 中所述:混合菌对 Mn 的形态影响分为两个阶段,前期和中期阶段混合菌使 Mn 的形态由不稳定向稳定方向迁移,而后期 Mn 的形态由稳定向不稳定形态迁移。

内源体系中混合菌的活动使得 HOAc 可萃取态和 DTPA 可萃取态的量有所增加;外源体系中混合菌对 DTPA 可萃取态的含量有所减少。混合菌的活动对于 DTPA 可萃取态的影响明显要高于对 HOAc 可萃取态的影响,但外源体系中混合菌活动对于 HOAc、DTPA 可萃取态 Mn 的影响要小于内源体系。混合菌的加入可有效提高沉积物中 Mn 的生物有效性。但实验前期混合菌的加入抑制了重金属向活跃态的转化,与混合菌的加入提高沉积物中 Mn 的生物有效性不相符。

表1 混合菌对沉积物中重金属形态和生物有效性的影响

元素	时间	形态分布及可萃取态													
		可交换态		碳酸盐态		铁锰氧化态		有机质结合态		残渣态		DTPA 萃取态		HOAc 萃取态	
		内源 系列	外源 系列	内源 系列	外源 系列	内源 系列	外源 系列	内源 系列	外源 系列	内源 系列	外源 系列	内源 系列	外源 系列	内源 系列	外源 系列
Fe	1	0.32	0.36	0.55	-0.06	-0.74	0.38	0.01	-0.07	-1.57	-0.93	-0.09	0.13	0.59	-0.24
	3	-0.20	-0.28	-0.06	0.37	0.72	-0.44	-0.04	0.13	-0.39	6.56				
	5	-0.15	-0.33	-0.37	0.12	0.72	-1.53	-0.13	0.03	0.30	7.55	0.19	0.02	-0.43	0.31
	10	-0.11	-0.24	-0.50	0.09	0.52	0.91	-0.15	0.21	3.29	1.68				
	16	-0.05	-0.41	0.11	0.48	-0.52	0.33	-0.03	0.08	8.16	8.00	0.26	0.05	0.17	0.70
	23	-0.02	-0.36	0.10	0.08	0.84	-0.86	-0.01	0.15	1.33	-3.70	0.35	0.15	-0.48	0.28
	33	-0.32	-0.36	-0.43	0.09	0.86	-0.85	0.56	-0.21	2.76	0.11	-0.06	0.03	-0.17	0.38
	45	-0.30	-0.35	-0.46	0.13	0.75	-0.97	0.00	-0.06	4.61	1.56	0.14	0.12	-0.09	0.37
Mn	1	-0.13	0.08	8.40	-13.00	12.80	19.00	0.60	0.00	0.00	0.01	0.01	-0.02	0.01	0.28
	3	0.08	-0.05	21.20	15.90	-14.70	-1.10	-0.40	2.40	0.00	0.01				
	5	0.15	-0.20	-7.50	58.70	-22.20	-25.00	0.00	0.40	0.02	-0.01	0.02	0.02	0.02	-0.28
	10	0.13	-0.02	-11.30	8.50	-15.60	-12.80	-2.00	2.20	0.01	0.04				
	16	0.12	0.00	-3.90	-2.20	-27.90	-53.60	-4.60	0.60	-0.02	0.01	0.02	0.04	-0.01	-0.56
	23	0.22	-0.16	-15.70	6.00	-39.6	-50.70	-1.20	-0.20	0.00	-0.03	0.01	0.05	-0.01	-0.27
	33	0.31	0.02	-9.90	5.60	-84.9	-82.90	-2.30	-3.50	0.02	-0.02	0.08	0.03	0.03	-0.28
	45	0.34	-0.04	-23.00	-21.29	-81.0	-42.50	-3.30	0.70	0.00	-0.02	0.04	-0.03	0.03	-0.29
Cu	1	-	-	1.80	-0.80	0.10	-3.40	-1.20	-0.40	2.60	1.50	0.01	0.01	-0.01	0.00
	3	-	-1.10	-2.10	7.70	0.00	5.80	0.40	0.30	4.00	0.10				
	5	-	0.00	-2.40	0.80	1.40	-0.70	3.00	-2.80	5.90	-2.90	-0.01	-0.02	0.01	0.30
	10	-	0.20	-3.60	1.80	0.60	4.90	0.20	3.90	-1.90	1.40				
	16	-	0.70	-1.40	-1.00	0.60	5.10	1.40	2.10	-1.80	0.80	-0.01	-0.01	0.00	0.01
	23	-	0.70	-0.40	-4.20	0.70	4.90	0.00	14.20	-7.90	-12.10	-0.01	-0.06	0.00	0.01
	33	-	1.00	-1.50	-0.20	0.20	2.30	2.40	-1.80	-3.50	-2.30	0.00	-0.01	0.01	-0.01
	45	-	-0.10	-1.90	1.70	-0.60	5.50	1.60	-3.40	-1.10	-1.70	0.001	0.01	0.01	0.01

续表

元素	时间	形态分布及可萃取态													
		可交换态		碳酸盐态		铁锰氧化态		有机质结合态		残渣态		DTPA 萃取态		HOAc 萃取态	
		内源	外源	内源	外源	内源	外源	内源	外源	内源	外源	内源	外源	内源	外源
		系列	系列	系列	系列	系列	系列	系列	系列	系列	系列	系列	系列	系列	系列
Zn	1	-2.20	-1.40	1.40	-14.50	1.30	8.80	0.10	0.50	-4.60	20.30	0.002	-0.01	0.00	-0.01
	3	2.20	18.80	1.60	16.40	0.80	12.50	0.60	0.40	13.50	-7.00				
	5	-8.90	-3.10	2.30	19.50	0.20	-13.30	0.30	0.90	23.50	-21.50	-0.001	0.01	-0.22	0.01
	10	-1.00	-8.30	-2.10	18.60	-2.60	-4.30	-3.70	1.60	6.40	-44.00				
	16	2.20	-3.70	0.90	23.90	-0.60	-11.70	1.60	-1.40	4.60	-11.00	-0.01	0.01	0.01	0.01
	23	2.20	-1.90	2.70	9.60	0.10	-12.60	-1.20	-3.70	20.50	-29.40	-0.01	0.01	0.01	0.01
	33	2.20	-0.70	2.30	14.60	-3.60	-13.90	1.10	-3.00	-0.70	-44.70	-0.01	-0.01	-0.01	0.01
	45	2.20	6.50	1.40	3.00	-5.60	-29.60	-1.50	-3.50	0.70	-34.70	0.02	0.01	0.01	0.01
Pb	1	--	--	1.60	0.10	-0.90	5.30	0.00	0.50	10.50	-7.20	0.03	0.08	-0.02	0.03
	3	--	--	-3.00	-2.80	2.30	1.00	-0.10	-4.10	-12.00	12.70				
	5	--	--	4.50	6.80	0.90	-11.00	5.40	-2.30	-22.00	4.80	-0.02	-0.06	0.04	-0.05
	10	--	--	-4.70	2.70	-0.20	-1.90	3.40	3.90	-8.30	4.90				
	16	--	--	1.60	5.80	-0.60	-2.20	-0.40	-7.70	-7.60	0.90	-0.01	-0.06	-0.01	-0.02
	23	--	--	0.00	-5.50	-2.20	-9.70	0.50	-13.00	-4.00	8.90	-0.01	-0.01	0.03	0.02
	33	--	--	-1.60	-0.10	5.20	-9.10	-4.60	1.40	-3.00	8.30	0.01	-0.06	0.02	-0.01
	45	--	--	-1.60	3.80	0.90	-14.50	0.30	-5.40	-6.00	12.20	-0.03	-0.04	0.09	-0.05

* “--”表示未检出；第1天数值单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，其余为与第1天的差值。

2.3 混合菌对 Cu 的形态及生物有效性的影响

如表 1 所示,混合菌的添加导致了内源体系和外源体系中 Cu 的残渣态含量增加,在内源体系中,混合菌的加入在前 23d 降低了 Cu 的 HOAc 可萃取态和 DTPA 可萃取态的量,23d 后又使 Cu 的 HOAc 可萃取态和 DTPA 可萃取态的量有所增加。外源体系中混合菌的活动对 HOAc 可萃取态的影响比较复杂,混合菌对 DTPA 可萃取态的影响为先对萃取量产生一定的抑制,后又使其含量增加,与内源体系中重金属形态变化趋势吻合,与外源体系实验中重金属形态变化趋势略有差异。

2.4 混合菌对 Zn 的形态及生物有效性的影响

内源体系实验前期,混合菌促进了沉积物中 Zn 向残渣态转化(表 1)。外源体系中,实验前 5d 混合菌对 Zn 的活动起到抑制作用,5 到 16d 起到活化作用,而从第 16d 起抑制作用又占主导地位。

混合菌对 Zn 单一萃取的影响列于表 1。内源体系中,混合菌的加入对 Zn 的 HOAc 可萃取态影响即有促进又有降低,实验前 23d Zn 的 DTPA 可萃取态有所降低,而 23d 后有所增加,与 Zn 的形态变化规律不吻合。外源体系中,初期混合菌的活动使得 HOAc 可萃取态的萃取量升高。混合菌的活动使 DTPA 可萃取态的量先降低后升高,与实验过程中 Zn 的形态变化不吻合。

2.5 混合菌对 Pb 的形态及生物有效性的影响

内源体系实验中混合菌的加入使 Pb 的碳酸盐结合态含量有所升高,同时也抑制了 Pb 的铁锰氧化物结合态含量的升高(表 1)。外源体系中,混合菌的加入使 Pb 的碳酸盐结合态和残渣态的含量有所增加,但 Pb 的有机质结合态含量有所降低。

混合菌对 Pb 单一萃取的影响列于表 1。内源和外源体系中混合菌的加入对 Pb 的 HOAc 可萃取态的影响比较复杂,DTPA 可萃取态在混合菌的影响下含量增高,与前 33d 中混合菌的加入促进残渣态含量的增加、使其向稳定性移动的趋势不相符。

3 结论

表层沉积物中混合菌是其重金属形态转化和生物有效性变化的一个重要影响因素,混合菌不但可以提高沉积物中重金属的移动性,使其向不稳定的状态迁移,还可以通过表面相互作用、螯合剂的分泌可以吸附、固定以及络合重金属,使重金属向更加稳定的形态转化。本文内源体系和外源体系中混合菌可同时提高沉积物中 Fe、Mn 的生物

有效性,但对 Cu、Zn、Pb 的生物有效性的影响则是双向的。

参考文献

1. 郑习键. 珠江广州河段底泥中汞铜铅的污染及其与有机硫化物积累的关系[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994, 3(3): 132-137.
2. Ryssen RV, Leermakers M, Baeyens W. The mobilization potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification [J]. Environmental Science and Policy, 1999(2): 75-86.
3. Tam NFY, Wong YS. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps [J]. Environmental Pollution, 2000, 110 (2): 195-205.
4. 庄云龙, 石秀春, 张荣亮. 重金属在沉积物系统中吸附行为的研究进展[J]. 四川环境, 2002, 21(2): 13-16.
5. Robert M, Berthelin J. Role of biological and biochemical factors in soil minerals weathering. In: Huang P.M., Schnitzer M.ed. Interactions of Soil Minerals with Natural [J]. Organics and Microbes. Madison: Soil Sci Soc Am, Special Publication, 1986(17):453-465.
6. 施积炎, 陈英旭, 林琦, 等. 根分泌物与微生物对污染土壤重金属活性的影响[J]. 中国环境科学, 2004, 24(3):316-319.
7. Sliver S and Misra TK. Plasmid-mediated heavy metal resistance [J]. Annual Reviews of Microbiology, 1988(42):717-743.
8. Barkay T. Phenotypic and genotypic adaptation of aerobic heterotrophic sediment bacterial communities of grasslands [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1986(49): 333-337.
9. 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 327.
10. 张朝生, 王立军, 章申. 长江中下游河流沉积物和悬浮物中金属元素的形态特征[J]. 中国环境科学, 1995, 15(5): 342-347.
11. Zhu D, Schwab AP, Banks MK. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by plants [J]. Journal of Environmental Quality, 1999, 28 (6): 1727-1732.
12. Hyun H, Chang AC, Parker DR, et al. Cadmium solubility and phytoavailability in sludge-treated soil: effects of soils organic carbon [J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27 (2): 329-334.
13. 陈双雅. 中国水环境重金属污染的研究现状与防治对策[J]. 漳州职业大学学报, 2002(3): 54-58.
14. 杨宏伟, 焦小宝, 王晓丽. 黄河(清水河段)沉积物中重金属的存在形式[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(3):24-27.
15. Dong DM, Li Y, Zhang JJ, et al. Comparison of the adsorption of lead, cadmium, copper, zinc and barium to freshwater surface coatings [J]. Chemosphere, 2003, 51 (5): 369-373.
16. Yu KC, Tsai LJ, Chen SH, et al. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments [J]. Water Research, 2001, 35(17): 4086-4094.
17. Guo SH, Wang XL, Li Y, et al. Investigation on Fe, Mn, Zn, Cu, Pb and Cd fractions in the natural surface coatings sampled and surficial sediments collected in the Songhua River [J]. Journal of Environmental Science, 2006, 18(6): 1193-1198.
18. Das AK, Chakraborty R, Cercera ML, et al. Metal speciation in solid matrices [J]. Talanta, 1995, 42(8): 1007-1030.
19. Doelman P, Jansen E, Micheis M, et al. Effects of heavy metals in soil on microbial diversity and activity as shown by the sensitivity-resistance index, an ecologically relevant parameter [J]. Biol. Fertil. Soils, 1994(17): 177-184.