

自然生物膜对水体中磷浓度的影响研究

扈新莹^{1,2}, 罗雄鑫^{1,2}, 史静¹, 张乃明¹, 吴永红², 李运东², 杨林章²

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 云南 昆明 650201;

2. 中国科学院南京土壤研究所, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008)

摘要: 以 BG11 营养液为水源, 弹性填料为人工基质培养自然生物膜, 设计对比实验, 研究生物膜对沉积物磷释放的影响及生物膜作用于该过程的主要机制。随着培养时间的延长, 水体中各形态磷浓度均有不同程度的上升, 并呈现明显的垂直分布特征; 生物膜干重呈对数上升 ($R^2 = 0.9544$), 且与水体中的总磷浓度呈负指数相关 ($R^2 = 0.7192$); 生物膜中磷的解析实验中, 溶液中正磷酸盐浓度随时间变化呈对数上升 ($R^2 = 0.8769$)。自然生物膜对水体中的磷有较强的吸附能力和去除效果, 且主要作用机制是吸附, 磷的迁移转化及最终归宿都要受到生物膜的影响。

关键词: 自然生物膜; 原位修复; 吸附; 磷

中图分类号: X13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-9655 (2013) 04-0010-05

众所周知, 氮、磷的过量排放是造成富营养化的根本原因, 藻类是富营养化的主体, 它的生长速度直接影响水质的状态^[1]。当水体中磷处于低浓度时, 即使氮营养物能满足藻类等水生生物所需, 其生产能力也会大受遏制。水体中的氮不足, 往往可由许多固氮的微生物来补充, 而磷则必须由外界提供。氮过剩时, 可通过生化作用将氮转化为气态氮从水体逸出, 磷只能在水体中以不同形态循环。水体中磷的浓度在 0.02mg/L 以上时, 对水体的富营养化就起明显的促进作用^[4]。因此, 控制水体中磷的含量, 比控制氮含量更有实际意义。大量研究表明, 水体磷浓度与藻类生物量之间呈显著正相关性^[9-10]。

近年来我国富营养化水体环境的原位控制和修复技术发展很快, 人工复氧、投加微生物菌种和微生物促生剂、放养水生植物和水生动物、添加填料吸附以及利用人工基质构建固定化微生物膜等均有一定效果。但人工复氧的手段不适合大面积水面的水体, 在实际应用中效果不理想^[5]。投加微生物菌种或微生物促进剂的手段存在着运输费用大, 保存期短的问题, 同时直接投加微生物菌种存在着环境安全风险问题, 在实际中同样不适合大面积的水体^[6]。采用水生植物和水生动物净化水体存在明

显的季节性, 夏季净化效果好, 冬季则效果不明显。且未打捞的水生植物腐烂还会对水体造成二次污染^[5,7]。人工湿地添加填料对磷的吸附性能受填料化学成分、填料物理性质、溶液 pH 值以及使用年限的影响。

自然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^[8]。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^[9,10]。在自然环境条件下, 生物膜存在于几乎所有暴露于水中的固体表面上^[11]。水环境中污染物的传输、转移和最终归宿受到污染物与生物膜之间的相互作用, 以及生物膜再移动作用的重要影响。生物膜上的微生物十分丰富, 环境条件的改变能引起微生物种群及其生理学上的变化。

本文通过研究是否添加弹性填料的对比试验让水体中的微生物自然富集, 比较有无生物膜生长的情况下, 水体中磷的浓度的变化过程; 水体中磷浓度与生物膜生物量的关系; 阐明生物膜富集磷的主要机制。通过对这些内容的研究有望解释重度富营养化水体中, 迫于环境条件的改变而导致磷释放动力过程和释放形态的差异, 是否会影响自然生物膜的生长; 反之, 研究自然生物膜如何响应和适应非常态的磷释放过程, 为富营养化水体环境的原位控

收稿日期: 2013-03-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41030640)。

作者简介: 扈新莹 (1986-), 女, 山东淄博人, 硕士研究生, 从事内源磷释放研究。

通讯作者: 张乃明, 教授, 博士, 从事农业非点源污染控制研究。

制和修复技术提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料及装置

试验用沉积物源自滇池草海原状沉积物。用沉

积物采集器 (wi24605) 在滇池草海入湖口处采集表层沉积物 (0~30cm), 搅匀用于试验, 相关理化指标见表 1。实验用培养基为 BG11 培养基。培养基组分见表 2 和表 3。

表 1 沉积物基本性状

(mg/kg)

pH	有机质/g·kg ⁻¹	全氮	全磷	Al-P	Fe-P	Ca-P	O-P
7.42	100.15	6238.64	2007.72	167.28	63.01	768.35	804.08

表 2 BG11 培养基配方

营养盐类	质量浓度/mg·L ⁻¹
MgSO ₄ ·7H ₂ O	75
NaSiO ₃ ·9H ₂ O	58
CaCl ₂ ·2H ₂ O	36
Citric acid	6
Ferric ammonium citrate	6
Na ₂ EDTA·2H ₂ O	1
Na ₂ CO ₃	20
A5 solution	1ml
Distilled water	1000ml

表 3 A5 solution 的配方

营养盐类	质量浓度/mg·L ⁻¹
H ₃ BO ₃	2860
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1810
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	220
CuSO ₄ ·5H ₂ O	79
NaMoO ₂ ·2H ₂ O	39
Distilled water	1000ml

试验装置规格为 20cm×30cm×50cm 的玻璃缸。

1.2 试验方法

玻璃缸中加 10cm 底泥和 30cm 的 BG11 营养液。设置处理组和对照组。处理组玻璃缸中加 3 条弹性填料 (Φ200mm), 对照组不加, 每种处理设置 3 组平行试验。玻璃缸和弹性填料使用前经洗涤剂浸泡 24h, 去离子水清洗后放入 15% 的硝酸溶液中浸泡 24h, 去离子水洗净后使用。实验装置放置

在露天环境下自然培养。

1.3 分析项目与方法

总磷: 将水样消解后, 用钼锑抗分光光度法测定。

可溶性磷: 将水样用经过 0.45 μm 滤膜过滤后的滤液消解后, 用钼锑抗分光光度法测定。

正磷酸盐: 用钼锑抗分光光度法直接测定。

生物膜的量: 干重法。

2 结果与讨论

2.1 自然生物膜对上覆水各形态磷浓度的影响

上覆水中的磷浓度反映的是沉积物中的各形态磷向上覆水中释放的过程。在此过程中, 沉积物中的磷向上覆水释放, 上覆水中的磷被生物膜吸收和吸附, 以及上覆水中的磷再次被沉积物吸收。试验装置置于露天环境中培养, 培养 60d 后弹性填料和玻璃缸底布满自然富集的生物膜, 此时开始试验。隔 7d 采集一次样品, 随时间推移、不同层面的各形态磷浓度变化见图 1。可以看出, 有生物膜存在的处理组水中各形态磷的含量均明显低于没有生物膜存在的对照组的各形态磷的含量。这与东野脉兴等通过试验得出云南滇池微生物对磷循环与沉积的重要作用的研究结果一致^[15]。可以看出, 表层各形态磷的含量均低于下层各形态磷的含量, 这说明水体中磷的分布也具有明显的垂直分布特征, 在没有生物膜存在的情况下这一特征表现得尤其明显。这一试验结果与富营养化湖泊的自然水体中的分布特征一致^[16]。

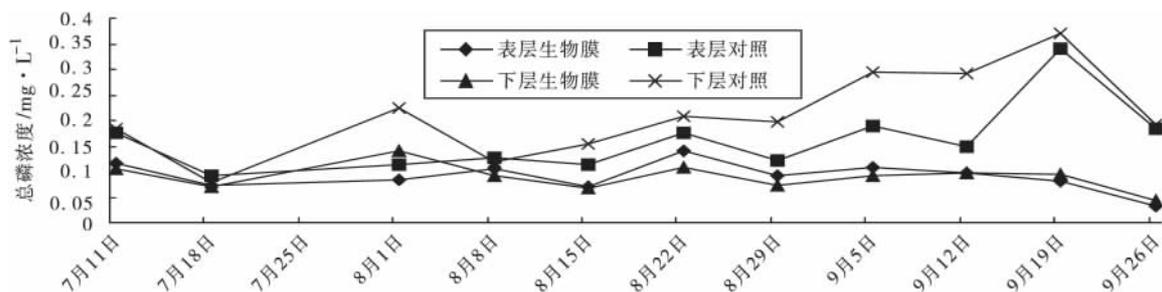


图 1 两种处理下总磷浓度对照

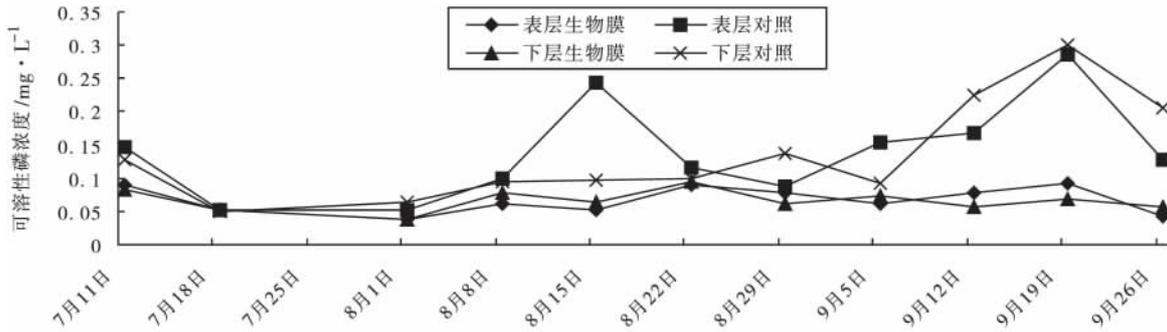


图2 两种处理下可溶性磷浓度对照图

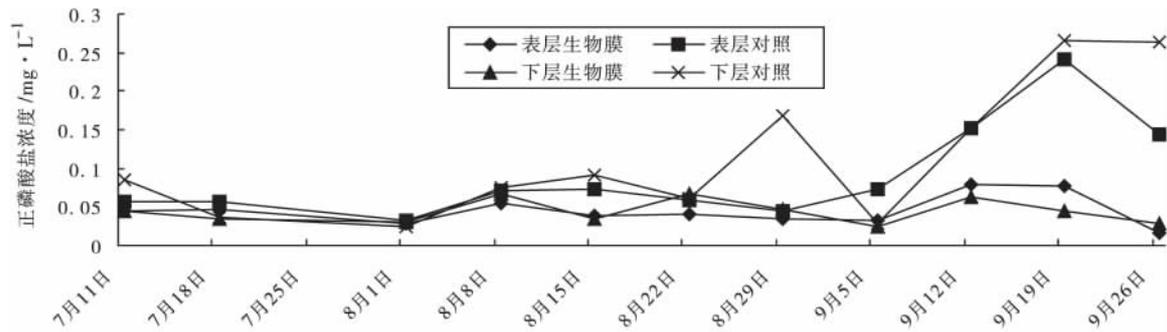


图3 两种处理下正磷酸盐浓度对照图

2.2 生物膜生物量

生物膜的生物量即干重，反映的是生物膜的活性生物量，也就是生物膜中有机组分的含量。影响生物膜中有机组分含量的因素很多，如生物膜生长时间，微生物的种类及其生长状态，生物膜中富集的无机、有机物质等。不同培养时期生物膜的生长受气候和水文条件的影响。图4是生物膜干重随时间变化的情况，可知生物膜干重随时间变化呈对数关系 ($R^2 = 0.9544$)。生物膜干重在生物膜培养至60d (9月12日) 时比30d (8月15日) 时增长了13.7%，随后的一个月，生物膜干重基本不变。由此可以说明，培养期间的气候、水文条件和营养水平等有利于生物膜上微生物的生长繁殖，从而促使水体中的生物膜在短时间内发育形成，并在60d后达到“稳态”。

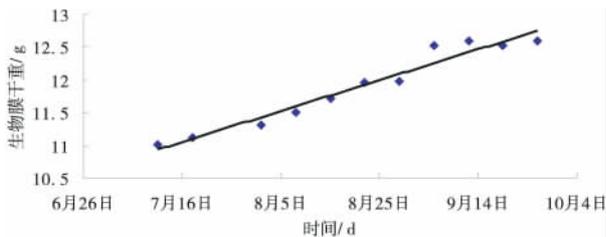


图4 生物膜干重随培养时间的变化

2.3 生物膜生长对水体中磷浓度的影响

由图1~图3可知生物膜的存在可以有效降低

水中各形态磷的浓度，但不能得出生物膜主要作用于水体中的哪种形态的磷，因此将生物膜干重与各形态磷浓度进行拟合，得出图5。可以看出，生物膜干重与水体中的总磷浓度呈负指数相关 ($R^2 = 0.7192$)，说明随着生物膜量的增加，水体中总磷浓度呈负指数降低。生物膜的生长可以有效吸收或吸附水体中的各形态磷，直接表现结果就是水体中总磷浓度的降低。而生物膜生物量与水体中总磷浓度呈负指数相关应该与生物膜影响磷浓度的主要机制有关。

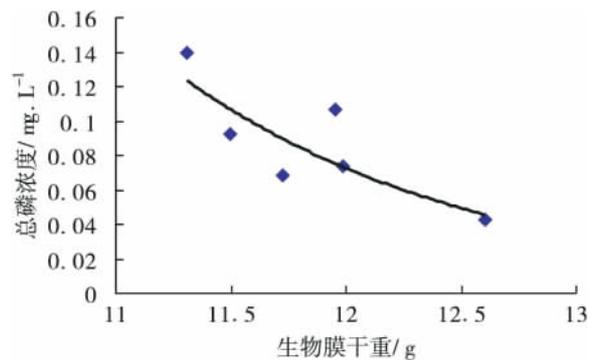


图5 生物膜干重与水体中总磷浓度的关系

2.4 生物膜影响磷浓度的主要机制

由2.3可知，生物膜影响水体中的磷浓度，主要机制有吸收和吸附两种。为研究其主要机制是吸收还是吸附，设计解析试验。在100ml小烧杯中加

入 5g 培养成熟 (由细菌及其它各种微生物组成的生态系统以及生物膜对有机物的降解功能都达到了平衡和稳定) 的生物膜和 100ml 蒸馏水, 在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的条件下静置, 隔 5min 取样 5ml 测定溶液中可溶性正磷酸盐的浓度变化。测定解吸实验前后生物膜中全磷的量。为减小实验误差, 同时做三组平行实验。

解吸液初始 $\text{pH} = 7 (\pm 0.1)$ 、温度 25°C 的条件下进行解吸试验。溶液中可溶性正磷酸盐浓度随时间变化见图 6。可以看出, 溶液中的可溶性正磷酸盐浓度随时间变化呈对数上升关系 ($R^2 = 0.8769$)。试验开始 20min 内, 溶液中可溶性正磷酸盐浓度迅速上升, 随后上升趋势变缓, 30min 时浓度达到最大值 0.0208mg/L , 随后的 10min 内浓度趋于平缓, 基本保持不变, 40min 以后, 溶液中可溶性正磷酸盐浓度又有所降低, 说明此时生物膜对溶液中的正磷酸盐进行吸附, 溶液浓度达到一个相对的平衡状态。

测定此时生物膜的全磷含量为 3.398mg/kg , 解吸试验前生物膜的全磷含量为 3.814mg/kg , 因此生物膜作用于磷浓度的主要机制是吸收, 但吸附作用在水中磷的迁移过程中也起到了重要作用。

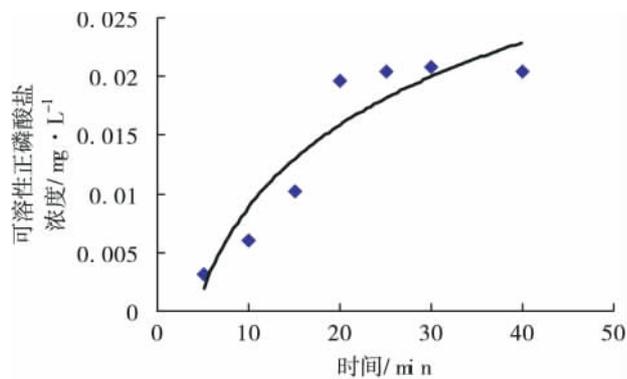


图6 正磷酸盐浓度随时间的变化

3 结论

(1) 自然生物膜对水体中的磷有较强的吸附能力和去除效果, 通过对比试验发现, 在有内源磷存在的情况下, 有生物膜存在的水体中各形态磷浓度明显低于没有生物膜存在的水体中的各形态磷浓度。

(2) 磷的迁移转化及最终归宿都受到生物膜的影响。通过生物膜的解吸试验发现, 溶液中可溶性正磷酸盐的浓度随时间推移呈对数上升, 并在达到一个临界值后趋于平衡。此时测定解吸试验前后生物膜

中全磷的含量, 得到的结果是生物膜影响磷浓度的主要机制是吸收。生物膜的量与时间呈对数关系, 且与水体中总磷的浓度呈负指数相关。

(3) 生物膜可以吸收溶解态的磷, 吸附颗粒态的磷, 并形成隔离层, 减少内源磷向水体中释放磷。同时, 水体中的磷水平直接影响着生物膜的生长繁殖。考虑有自然生物膜存在条件下深入研究内源磷释放动力过程和差异, 将有助于解开水体富营养化发生的过程和机理。

参考文献:

- [1] C. Barba - Brioso, G. Quaranta, E. Galan, J. C. Fernández - Caliani, A. Mires. The life cycle impact assessment applied to the Domingo Rubio tidal system by the study of seasonal variations of the aquatic eutrophication potential [J]. Science of Total Environment, 2010, 408 (23): 5897 - 5902.
- [2] Lopez P, Loch X, Vidal M. Adsorption of phosphorus on sediments of Balears (Spain) related to their composition [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1996, (42): 185 - 195.
- [3] 付永清, 周易勇. 沉积物磷形态的分级分离及其生态学意义 [J]. 湖泊科学, 1999, 11, (4): 376 - 381.
- [4] Moore P A, Reddy K R, Graetz D A. Nutrient transformations in sediment as influenced by oxygen supply [J]. J. Environ. Quall, 1992, (21): 387 - 393.
- [5] 姜应和, 宋涛. 受污染水体的水质恢复方法 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4 (2): 69 - 72.
- [6] 沈士德, 梁和平. 基因工程菌在富营养化水体中应用的试验研究 [J]. 勘察科学学报, 2003, (6): 21 - 23.
- [7] 王国祥, 濮培民, 张圣照, 等. 人工复合生态系统对太湖局部水域水质的净化作用 [J]. 中国环境科学, 1998, 18 (5): 410 - 414.
- [8] Anna M. The influence of substratum type and nutrient supply on biofilm organic matter utilization in streams [J]. Limnos, Oceanport, 2004, 49 (5): 1713 - 1721.
- [9] Nelson. Modeling oligotrophic biofilm formation and lead adsorption to biofilm Components [J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30 (6): 2027 - 2035.
- [10] Muja. The control of biofilm formation bay hydrodynamics of purified water in industrial distribution system [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 405 (1 - 2): 16 - 22.
- [11] Alain Lajudic. Clay based materials for engine neared barriers: a review. Scientific Basis for Nuclear Waste Management (part 1) [A]. Materials research Society, 1994: 221 - 229.
- [12] R. Y. Stonier. Purification and Properties of Unicellular Blue - Green Algae (Order Chroococcales) [J]. Bacteriological Reviews, 1971, (6): 171 - 205.
- [13] 周抗寒. 压实缓冲材料渗透、膨胀特性及核素迁移规律 [D]. 北京: 清华大学, 1995.
- [14] Ruben V, Lopez - Sanchez J F, Pardon P, et al. Development of a harmonized phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2001, (3): 121 - 125.

- [15] 东野脉兴, 樊竹青, 张灼, 等. 云南滇池微生物对磷循环与沉积作用的试验研究 [J]. 化工矿产地质, 2003, 25 (2): 65-75.
- [16] 吴悦涓, 吴峰. 武汉东湖上覆水和沉积物中磷形态的垂直分布特征 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24 (6): 1152-1156.
- [17] 罗太安, 刘晓东. 高效废物深地质处置缓冲回填材料研究进展 [J]. 华东地质学院报, 2002, 25 (1): 22-26.

The Influence of Natural Biofilm on the Concentration of Phosphorus in Water

HU Xin-ying^{1,2}, LUO Xiong-xin^{1,2}, SHI Jing¹, ZHANG Nai-ming¹,
WU Yong-hong², LI Yun-dong², YANG Lin-zhang²

(1. College of Resource and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming Yunnan 650201 China)

Abstract: The natural biofilm were cultivated with BG11 microbial nutrition and fiber. The comparative experiment was designed to study the mechanism of how the biofilm influenced the phosphorus release from the sediment. With the cultivation time being prolonged, the concentration of various forms of phosphorus in water was rising to different degree with an obvious vertical distribution. The dry weight of the biofilm was going up logarithmically ($R^2 = 0.9544$) with a negative correlation with the concentrations of the total phosphorus in water ($R^2 = 0.7192$). The analytical experiment showed that the concentration of orthophosphate in the solution is rising logarithmically with varying time ($R^2 = 0.8769$). The natural biofilm had a strong adsorption ability and removal effect for the phosphorus in water, and the main mechanism was adsorption. The transfer and final destination of the phosphorus were subject to the biofilm.

Key words: natural biofilm; in-situ remediation; adsorption; phosphorus

《环境科学导刊》 征稿简则

《环境科学导刊》，投稿及联系邮箱：ynhjkx@yies.org.cn；电话（传真）：0871-64142389；国内统一刊号：CN53-1205/X；国际标准刊号：ISSN1673-9655。

《环境科学导刊》是云南省环境保护厅主管，云南省环境科学研究院主办的学术类环境科技双月刊。刊物力求反映环境科学的研究成果、应用技术、新理论、新方法，活跃学术气氛，促进学术交流。《环境科学导刊》设置有科研专题研究、环境管理、水环境保护、生态环境保护、污染防治、污染治理技术、农业环境保护、环境与人体健康、环境监测、环境影响评价等栏目。欢迎广大作者惠赐文稿。为使杂志严谨、规范，特对来稿作如下要求：

1. 文章论点明确，数据准确、可靠，文约字简，以8000字以内为宜；
2. 来稿应附有200字以内的中英文摘要、关键词和英文题目；
3. 稿件需留足行距以备修改用，并附详细地址、邮编及联系电话或e-mail地址；
4. 文内标题序号、层次按国家统一标准用阿拉伯数字连续编号；
5. 严格按《中华人民共和国法定计量单位》标称，表达量值时一律使用国际符号；
6. 附图及图内文字、字母、数字等均清晰、规范；
7. 参考文献标注齐全。

来稿文责自负，本刊编辑可作必要删改，一经选用即酌付稿酬，并赠当期刊物两本。因人力有限，来稿未录用恕不退还，1个月内未收到录用通知，作者可另行处理。

《环境科学导刊》的数字版本已全文入编《中国期刊网》、《中国知网》、《万方数据——数字化期刊群》、《中国核心期刊（遴选）数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中文科技期刊数据库（全文版）》、《教育阅读网》等。所有被本刊录用并发表的稿件文章，将一律由本刊编辑部统一制作成数字版本在以上各数据库发布，并参与光盘版汇编，同时在我刊网站 [Http://hjkxdk.yies.org.cn](http://hjkxdk.yies.org.cn) 发布。若作者不同意稿件参与数字版发行，请另投他刊。本刊所付稿酬包含刊物数字版发行的稿酬，不再另付。

《环境科学导刊》编辑部