

不同条件下鲤鱼鳃部对高岭土颗粒吸附态铜的吸收

龙爱民, 潘 波, 徐福留, 李本纲, 曹 军, 陶 澍*

(北京大学城市与环境学系, 教育部地表过程分析与模拟实验室, 北京 100871)

摘要: 在水相溶解态铜浓度和高岭土吸附态铜浓度保持不变, pH 和高岭土粒径不同条件下, 研究了鲤鱼鳃对铜的吸收。结果表明在本研究范围内, 吸附态铜的存在增加了鱼鳃吸收。鳃对铜的吸收随 pH 增加而递增, 随高岭土粒径减少而递增。利用 MINTEQA2 软件分析了不同实验条件下鱼鳃微环境中铜的形态分布特征, 对吸附态铜可能的生物有效性机制进行了说明。

关键词: 高岭土; 吸附; 铜; 鱼鳃

Uptake of Copper Adsorbed on Kaolin of Various Size by Fish (*Cyprinus carpio*) Gills at Various pH Levels

LONG Ai-Min, PAN Bo, XU Fu-Liu, LI Ben-Gang, CAO Jun, TAO Shu (Department of Urban and Environmental Sciences, Laboratory for Earth Surface Processes, Peking University, Beijing 100871, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(10): 1640~1644.

Abstract: Carps were exposed to copper adsorbed on kaolin at various conditions. Both particle size of kaolin and pH level were examined for their influences on the copper speciation and bioavailability. The fish was exposed to copper adsorbed on kaolin of various sizes (150, 200, 300, 400 meshes) at a fixed pH level of 7.53. Exposure experiment was also conducted at various pH levels (5.60, 6.95, 7.20, 7.53) with identical kaolin particle size of 400 meshes. The accumulation of copper on the fish gills was measured using DPASV method after 7 days of exposure. The copper speciation, both in the fish gill microenvironment and the bulk solution, was investigated using chemical equilibrium modeling. MINTEQA2 was used for the speciation calculation. The input parameters include pH, alkalinity, concentrations of major ions, total copper, level of mucus etc. Some of the parameters were directly measured. Others were carefully controlled experimentally. The results demonstrated that when pH was kept at 7.53, copper accumulated on the fish gills increased from 1 to 6 $\mu\text{g/g}$ (wet tissue) as the particle size decreased from 100 to 400 meshes. The amount of copper accumulated in the fish gills increased from 1 to 20 $\mu\text{g/g}$ as pH increased from 5.60 to 7.53, with the particle size kept at 400 meshes. Compared with readily available species of Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, and $\text{Cu}(\text{OH})^+$, the bioavailability of copper adsorbed on kaolin particles was very low. Desorption of kaolin adsorbed copper in the fish gill microenvironment was confirmed by chemical equilibrium modeling. The result of the calculation indicated that the concentrations of copper adsorbed on kaolin particles in the gill microenvironment were much lower than those in the bulk solution. The concentrations of "bioavailable copper" in the gill microenvironment were higher than those in the bulk solution. The major conclusion drawn from this study is that copper adsorbed on particles

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40024101); 国际铜协会资助项目(TPT0604)

收稿日期: 2001-05-23; 修订日期: 2002-03-04

* 通讯作者 **万方数据** correspondence. E-mail: taos@urban.pku.edu.cn

作者简介: 龙爱民(1970~), 男, 湖南衡阳人, 博士。主要从事环境生物地球化学研究。

would be transformed into more bioavailable species. One of the key steps of the transformation and accumulation was desorption of copper from the particles. Desorption was facilitated under specific conditions of the fish gill microenvironment. The process was under influence of pH and particle size.

Key words:kaolin; fish; gill; bioavailability; copper

文章编号:1000-0933(2002)10-1640-05 中图分类号:Q958.8,X13,X17 文献标识码:A

水体悬浮物具有富集大量微量金属的能力,从而使吸附态成为天然水体中金属的重要形态之一。一般认为,颗粒吸附态金属解吸速度慢,不足以成为生物吸收的直接来源。其对生物吸收的主要影响源于对游离态金属的竞争吸附^[1]。大多数研究者普遍认为,只有游离态金属才具有生物有效性^[2~4],最近有关研究发现,吸附在水铝矿颗粒上的金属能够在鱼鳃中积累,并将此现象归因于鱼鳃微环境条件下吸附态金属的解吸作用^[5,6]。由于高浊度地表水的普遍存在,吸附态金属的有效性研究具有现实意义。

Playle 等对虹鳟的鳃部微环境进行了系统研究,发现鱼体鳃部通过生理调节作用,使其微环境维持在一个相对恒定的 pH 范围^[7]。龙爱民等对鲤鱼的鳃部微环境进行了类似研究,并且发现鲤鱼鳃部出水对水铝矿颗粒吸附态铜具有一定的洗脱作用^[8]。这些研究都表明,在鱼体鳃部特殊微环境条件的作用下,颗粒吸附态铜有可能发生解吸,从而被鱼体所吸收。

本研究通过不同 pH 条件下和不同粒径高岭土颗粒悬浊液中鲤鱼对高岭土吸附态铜的暴露实验,研究高岭土吸附态铜对鲤鱼鳃部的生物有效性,并利用化学平衡计算对其可能的机制加以说明。

1 实验与方法

1.1 实验材料

实验用人工河水参照长江水系平均离子含量配制,其基本离子组成分别为:Ca²⁺ 28.4, Mg²⁺ 7.776, Na⁺ 3.312, Cl⁻ 60.655, K⁺ 0.351, SO₄²⁻ 31.104 mg/L。水温 23℃。配置后的人工河水用 NaOH 和 HCl 溶液调节 pH 至 5.60,6.95,7.20 和 7.53。实验用鱼为购自北京通州地区的鲤鱼(*Cyprinus carpio*),实验前于水族箱中驯养 5~7d。为了控制形态,实验前两天和实验过程中均不再投喂饵料。实验用高岭土由中国科学院地质所提供,研磨后分层筛样过 150、200、300、400 目尼龙筛。

1.2 高岭土吸附与鱼鳃粘液络合特性表征

用不同粒径的高岭土加入 pH 7.53 人工河水中制备为 18mg/L 的悬浊液,以测试不同粒径的颗粒对铜离子的吸附等温线。将配制好的人工河水用 HCl 或 NaOH 调至不同 pH,取 100ml 具塞锥形瓶各加入 50 ml 18mg/L 高岭土人工河水悬浊液,分别加入不同浓度铜(0、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、2.8、3.2 mg/L),于振荡器上 23℃振荡 12h 后,以 3500r/min 转速离心 10 min,取上清液测定铜浓度。采用 Freundlich 等温式对实验结果拟和,以描述高岭土矿物颗粒对铜离子的吸附特性。不同 pH 条件下高岭土对铜离子的吸附等温式则采用龙爱民的相关研究结果^[12]。其他条件下的等温式则根据实验结果内插得到。

用阳极溶出伏安法测定鱼鳃粘液与铜的络合特征。滴定区间从 0 到 20 μmol/L。采用单配位体模型计算条件稳定常数,计算结果为 logK_{Cu-mucus}=5.94。该结果与龙爱民等利用铜离子选择电极对鲤鱼鳃部粘液进行络和滴定得到的结果相似^[9]。

1.3 不同 pH 条件下的暴露实验

暴露实验在小水族箱中进行,在每箱 10L 人工河水中(pH 分别调节为 5.60,6.95,7.20,7.53)放 3 尾实验鱼。实验分对照系列(仅含水相溶解态铜)和暴露系列(含水相溶解态铜和颗粒吸附态铜)两组。根据实测或内插得到的高岭土对铜的吸附等温线计算高岭土和铜的实际投加量^[12],以使对照系列(No. 1~4)中游离铜含量为 0.1 mg/L,吸附态铜含量为 0 mg/L,而暴露系列(No. 5~8)中游离铜含量为 0.1 mg/L,吸附态铜含量为 0.6 mg/L。在实验过程中,每天测定水相 pH、TOC、碱度和温度。pH 值和温度用 ORIN86 型酸度计测定,TOC 用岛津 5000-A 型 TOC 分析仪进行测定,碱度用经过标定的 HCl 溶液滴定。

3d 暴露实验结束后,每组 3 尾鱼分别作平行测定。取新鲜鳃样,用蒸馏水洗净以去除粘液和粘连其上的矿物颗粒。将鳃样用滤纸吸干称重后,置于聚四氟乙烯消解罐中,加约 5ml 浓 HNO₃(GR)和约 2ml 30%

H₂O₂(GR),于CEM MDS2000微波消解装置中分步消解,消解后的样品转移至小烧杯中用调温电热板蒸干并加少量去离子水溶解。用1 mol/L NaOH(GR)溶液调中性后定容至50 ml待测。铜含量测定采用阳极溶出伏安法。取9.0ml待测样品加1.0ml 1.0mol/L 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,在配有303悬汞电极的EG&G PAR-384极谱仪上测定。测定条件为曝气时间180s,富积时间120s,平衡时间30s,扫描范围-0.6~0.2V,扫描速度4V/s。

1.4 不同高岭土粒径条件下的暴露实验

不同粒径条件下的暴露实验与不同pH条件下的暴露实验基本相同。只是人工河水选用的为pH 7.53系列,颗粒物的投放依据不同粒径对铜离子的等温吸附线进行。每一粒径的暴露实验分为对照组和暴露组,在对照组中,水相溶解态铜的浓度为0.1 mg/L,颗粒吸附态铜浓度为0mg/L,而在暴露组中,两者的浓度分别为0.1,0.6mg/L。

1.5 铜形态分布计算

采用MINTEQA2软件包进行水相和鱼鳃微环境铜形态分布计算。常量离子浓度直接取人工河水配方,总铜浓度取暴露实验投加量。河水pH、碱度(mgCaCO₃/L)和温度取暴露实验实测结果。鱼鳃微环境pH、碱度、鱼鳃粘液含量则根据有关研究建立的模型推算得到^[9]。鱼鳃粘液与铜的络合稳定常数采用实测数据(5.94),高岭土在水相和鱼鳃微环境不同pH条件下的吸附系数则根据不同pH条件下实测吸附等温线计算结果内插获得^[12]。

2 结果与讨论

2.1 高岭土对铜的吸附特性

4种不同pH条件下测得的吸附等温线均能用Frendlich等温式描述:

$$\log Cu(p) = \log K + \frac{1}{n} \log Cu(a)$$

式中,Cu(p)表示吸附态铜浓度(mg/g),Cu(a)代表水相铜浓度(mg/L)。截距logK反映了高岭土对铜的吸附能力^[8]。图1为400目粒径组实测数据和拟合结果。

表1列出了4种不同粒径组高岭土对铜离子的吸附等温式的拟合参数。从表中可以看出,不同粒径大小颗粒对铜离子的吸附能力不同。随着粒径的减小,logK值增加,说明细颗粒对金属的吸附能力要强于粗颗粒对金属的吸附。

2.2 鲤鱼鳃部对高岭土吸附态铜的吸收

在保持游离态铜和吸附态铜浓度不变的条件下,鱼鳃铜累积量如图2所示。

从图2中可以看出,在本研究范围内,暴露条件相同时,同一实验系列中的各平行样(即各尾实验用鱼)的鳃铜吸收率变化幅度不大,而在暴露水平相同的条件下,鲤鱼鳃对铜的吸收量总体上随介质溶液的pH值递增和颗粒粒径的减小而增加。可见,水相介质的pH条件和矿物颗粒本身的大小都能够影响鱼鳃对高岭土吸附态铜的吸收。进一步分析表明,尽管颗粒吸附态铜能够以某种特殊的方式被鱼鳃所吸收,但是其吸收效率却很低。以pH 7.53,400目粒径的悬浊液为例,鱼鳃对颗粒吸附态铜的吸收效率为3.91(μg/g)/((mg/L)·d),而鱼鳃对“有效态铜”(Cu²⁺+Cu(四方数据OH)⁺)的吸收效率为33.2(μg/g)/((mg/L)·d),两者相差在一个数量级左

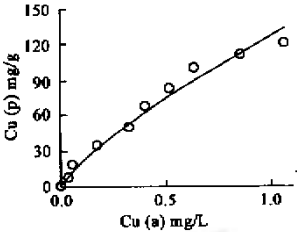


图1 高岭土对铜离子的吸附等温线(pH 7.53, 400目)
Fig.1 Adsorption isotherm of copper on kaolin (pH 7.53, 400 mesh)

表1 不同粒径高岭土颗粒对铜离子Frendlich吸附等温式的拟合参数

Table 1 The parameters of the adsorption isotherm for kaolin of various sizes					
粒径(目 mesh)	LogK	1/n	R ²	(样本数)	
Size				N	
150	2.0339	0.8681	0.9730	10	
200	2.0614	0.8134	0.9496	10	
300	2.0980	0.7956	0.9668	10	
400	2.1022	0.7769	0.9539	10	

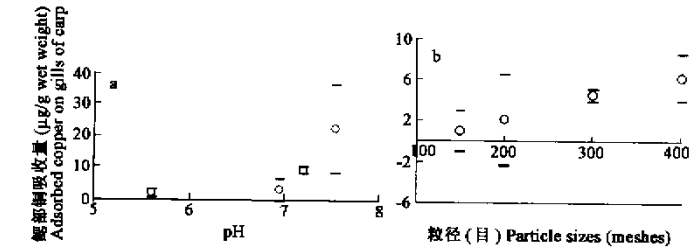


图 2 不同 pH(a)和粒径(b)条件下相同暴露水平时鲤鱼鳃部铜吸收量(均值±标准差)

Fig. 2 Copper accumulated in the gills of carp exposed to adsorbed copper at various pH values(a) and particle sizes(b)

右。这说明,颗粒吸附态铜一方面能够被鱼鳃所吸收蓄积,另一方面,却能够在一定程度上抑制鱼鳃对铜的吸收与蓄积。这就是很多研究者发现在保持总铜浓度不变的前提下,随着颗粒的投加,鱼体鳃部金属累积量减少的真正原因。

2.3 鳃部进出水中铜形态的变化

由于鳃部微环境与外界水体环境存在着较大差异,导致其中金属形态的不同。这样的变化可以通过化学平衡计算得到证明。有关研究结果说明,在没有颗粒物存在的条件下,由于鱼鳃粘液分泌和 pH 变化,暴露于偏碱性水中的鲤鱼鱼鳃中粘液络合铜取代游离铜成为主要优势形态^[8]。有关暴露实验、形态计算和显微观察的结果表明吸附在颗粒物上的金属可能在鱼鳃微环境条件下发生解吸而被鱼鳃吸收^[6]。龙爱民等最近对不同高岭土颗粒吸附态铜浓度暴露条件下铜形态在鲤鱼鳃部微环境内的分布做了对比分析,发现在有颗粒存在的情况下,铜形态在鱼鳃微环境内会重新分配,吸附态铜的浓度会明显降低,证明了颗粒吸附态铜在鱼体鳃部解吸过程的存在^[12]。

利用上述高岭土对铜的吸附特性表征结果,计算了本研究特定条件下不同 pH 和粒径条件下铜在外部水相环境和鱼鳃微环境中的形态分布。图 3 表明了铜的各形态在鱼鳃微环境内外的浓度差别(即微环境中浓度减外部水溶液中浓度)。计算结果表明,与水相溶液相比,鳃部微环境中的吸附态和游离态铜浓度减少, $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ 、粘液络合态铜浓度增加, CuOH^+ 略有增加, CuHCO_3^+ 则略微降低。龙爱民等对不同高岭土颗粒吸附态暴露水平下,利用鳃部微环境内外的铜形态分析得到了相似的结论^[12]。

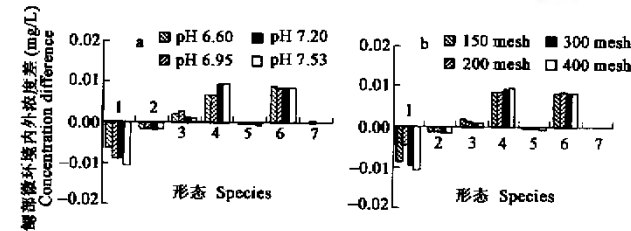


图 3 不同 pH(a)和粒径(b)条件下鱼鳃微环境内铜形态变化

Fig. 3 Difference of copper speciation between the bulk solution and the fish gill microenvironment at various pH levels(a) and particle sizes(b)

1. Adsorbed copper; 2. Cu^{2+} ; 3. CuCO_3^0 ; 4. $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$; 5. CuHCO_3^+ ; 6. CuMucus^0 ; 7. CuOH^+

事实上,鱼鳃粘液不仅存在于鱼鳃微环境的水相中,更重要的是覆盖在鱼鳃表面。被鱼鳃吸收的铜首先与鱼鳃表面的粘液结合。粘液络合态铜与羟基络合态铜等形态在鳃部微环境中浓度增加证实了在鱼鳃特殊的微环境内,水体中大量无机配位体对铜的竞争,导致吸附态在该特定条件下发生解吸和重新分配过程。这显然是导致吸附态铜被鱼鳃吸收的关键。

3 结论

在鳃部特殊的微环境中,由于粘液分泌和 pH 变化的共同作用,部分高岭土吸附态铜从鳃部微环境中解吸出来而增加了鱼鳃吸收量,且鱼鳃对高岭土吸附态铜的吸收随 pH 值升高和颗粒粒径的减小而增加。

参考文献

[1] Sundan W G. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model system. *The Sci. of Total Env.* , 1998, **219**: 165~181.

[2] Cope W G, Wiener M T, Test system for exposing fish to resuspended, contaminated sediment. *Environmental Pollution* , 1996, **91**: 177~182.

[3] Tao S(陶澍), Ling T(梁涛), Liu X H(刘晓航), *et al.* Comparison of bioavailable copper accumulation by dialysis membrane and fish. *Acta Ecologica Sinica*(in Chinese)(生态学报), 1998, **18**: 223~224.

[4] Liang T(梁涛), Tao S(陶澍), Liu J Z(林健枝). Accumulation of various copper species in fish body and gills. *Acta Ecologica Sinica*(in Chinese)(生态学报), 1999, **19**: 763~766.

[5] Tao S, Liu C F, Dawson R, *et al.* Uptake of particulate lead via the gills of fish (*Carassius auratus*), *Arch. Env. Cont. Tox.* , 1999, **37**: 352~357.

[6] Tao S, Liang T, Liu C F, *et al.* Uptake of copper by neon tetras (*Paracheirodon innesi*) in the presence and absence of particulate and humic matter, *Ecotoxicology*, 1999, **8**: 269~275.

[7] Playle R C and Dixon D G. Copper and Cadmium binding to fish gills: estimation of metal-gill stability constants and modeling of metal accumulation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* , 1993, **50**: 2678~2687.

[8] Long A M(龙爱民), Tao S(陶澍), Liu C F(刘长发). Copper speciation in the gill microenvironment of carp (*Cyprinus carpio*). *Chinese Journal of Environmental Science* (in Chinese)(环境科学), 2000, **21**: 6~10.

[9] Tao S, Wen Y, Long A M, *et al.* Simulation of acid-base condition and copper speciation in the fish gill microenvironment, *Comp. & Chem.* , 2001, **25**: 215~222.

[10] Chen J S(陈静生), Tao S(陶澍), Eng BS(邓宝山). *Aquatic chemistry*(in Chinese), High Education Press, 1991. 147~150.

[11] Tang H X, Xue H B, Lin G Z. Characterization of adsorption of cadmium on clay mineral. *Acta Scientiae Circumstantiae*(in Chinese)(环境科学学报), 1981, **1**(2): 140~155.

[12] Long A M(龙爱民), Pan B(潘波), Tao S(陶澍), *et al.* Bioavailability of kaolin adsorbed copper to carp (*Cyprinus carpio*) gills. *Chinese Journal of Environmental Science* (in Chinese)(环境科学), 2002, **23**: 100~103.