

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019091004

冯伟, 王雪青, 张译丹, 等. 丝瓜络固定化非活性颤藻对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1129-1136.

FENG Wei, WANG Xueqing, ZHANG Yidan, et al. Biosorption characteristics of non-living *Oscillatoria lutea* immobilized in loofa sponge for removal of Pb^{2+} [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1129-1136.

丝瓜络固定化非活性颤藻对 Pb^{2+} 的吸附特性*

冯伟^{1,2} 王雪青^{1,2**} 张译丹^{1,2} 才让卓玛^{1,2} 张鑫璐^{1,2} 秦清洲^{1,2}
孙康函^{1,2} 陈婷婷^{1,2}

(1. 天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津, 300134; 2. 天津市食品与生物技术重点实验室, 天津, 300134)

摘要 为研究丝瓜络固定化非活性颤藻对 Pb^{2+} 的吸附特性, 选择游离颤藻为对照, 考察环境因素对吸附过程的影响以及吸附动力学、等温线和吸附机理。结果表明, 固定化和游离颤藻分别在 90 min 和 60 min 达到吸附平衡, 与对照相比, 吸附量增加了约 20.6%; 随着 Pb^{2+} 浓度的增加, 固定化和游离颤藻的吸附量逐渐增加, 并在 $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 分别达到吸附饱和; 吸附量依赖于 pH 的变化, 当 pH5 时吸附量达到最大; 吸附过程符合准二级动力学模型; Langmuir 等温方程很好地描述了固定化和游离颤藻对 Pb^{2+} 的吸附过程, 属于单分子层吸附, 饱和吸附量分别为 $87.82\pm 1.51\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $70.87\pm 1.86\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线能量色散光谱 (EDS) 分析表明, 氨基、羧基、羰基和羟基与 Pb^{2+} 的络合作用是固定化和游离颤藻的主要吸附机理。

关键词 丝瓜络, 固定化, 颤藻, 生物吸附, 吸附机理。

Biosorption characteristics of non-living *Oscillatoria lutea* immobilized in loofa sponge for removal of Pb^{2+}

FENG Wei^{1,2} WANG Xueqing^{1,2**} ZHANG Yidan^{1,2} CAI Rangzhuoma^{1,2}
ZHANG Xinlu^{1,2} QIN Qingzhou^{1,2} SUN Kanghan^{1,2} CHEN Tingting^{1,2}

(1. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin, 300134, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, Tianjin, 300134, China)

Abstract: To investigate the biosorption characteristics of loofa sponge-immobilized biomass of non-living *Oscillatoria lutea* for removal of Pb^{2+} , the effects of environmental factors on biosorption, kinetics, isotherms and biosorption mechanisms were studied and the free biomass of *O. lutea* were used as the control group. The results presented that the Pb^{2+} biosorption equilibrium of immobilized and free *O. lutea* were established in 90 min and 60 min, respectively, and compared with the latter, the biosorption capacity of the former increased by some 20.6%. The Pb^{2+} biosorption amount increased as the initial concentration of Pb^{2+} increased. And saturation Pb^{2+} concentration of immobilized and free *O. lutea* were $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively. The biosorption amount was pH-dependent, being maximum when pH was 5. The pseudo second order model was found to

2019年9月10日收稿 (Received: September 10, 2019).

* 天津市自然科学基金重点项目 (18JZDJC98200), 国家自然科学基金 (31571834, 31871811) 和天津市大学生创新创业训练计划项目 (201910069091, 201910069175) 资助。

Supported by the Key Program for Natural Science Foundation of Tianjin (18JZDJC98200), National Nature Science Foundation of China (31571834, 31871811) and Tianjin College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (201910069091, 201910069175).

** 通讯联系人, Tel: 15222735396, E-mail: wxqing@tjcu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 15222735396, E-mail: wxqing@tjcu.edu.cn

correlate well with the biosorption process. The biosorption of Pb^{2+} was well described by Langmuir adsorption isotherms, belonging to monolayer sorption. Meanwhile, maximum biosorption capacity of immobilized and free *O. lutea* were $87.82 \pm 1.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $70.87 \pm 1.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The analysis results of FTIR and EDS revealed that the biosorption mechanism immobilized and free *O. lutea* mainly were the complexation between amino, carboxyl, carbonyl and hydroxyl groups and Pb^{2+} .

Keywords: loofa sponge, immobilization, *Oscillatoria lutea*, biosorption, mechanism.

铅是水体污染的主要重金属之一,具有高毒性和不可生物降解性,可通过食物链在人体富集,破坏人的中枢神经系统、肝、肾和心脏等器官^[1-2].藻类修复技术能利用死藻或活藻吸附水体中的重金属 Pb,具有污染小、成本低、吸附容量高等优点^[3].颤藻是蓝藻水华的主要微藻之一,生长不受环境季节变化的影响,生命力极强,在各种水体或潮湿土壤均广泛分布^[4],其细胞壁由脂类、蛋白质和多糖组成^[5],提供了大量能与重金属结合的官能团如羟基、羧基、羰基等,是一种理想的藻类吸附剂原材料.Katircioglu 等^[6]发现颤藻(*Oscillatoria* sp. H1)藻粉、海藻酸钙固定化藻粉和海藻酸钙固定化活藻能有效除水体中的 Cd^{2+} .Kumar 等^[7]利用游离和海藻酸钙固定化颤藻(*Oscillatoria* sp. NTMS01)去除了水体中的 Pb^{2+} .但游离藻体或藻粉不易固液分离和海藻酸钙凝胶载体又普遍存在着机械强度低、水溶膨胀性高和传质阻力大等问题^[8-10],严重限制了颤藻的进一步工业化利用,因此寻找一种合适的固定化载体至关重要.

丝瓜络为葫芦科植物丝瓜或粤丝瓜的成熟果实的维管束,天然无毒、储量丰富.由于丝瓜维管束纵横交错,形成了立体多孔的网状结构,赋予其很大的比表面积^[11-12],同时,丝瓜络性质稳定,可长时间存在于盐溶液和酸碱环境中^[13-14],是一种理想的固定化载体.但是,丝瓜络固定化活体吸附剂受外部环境条件(重金属毒性、营养条件、pH 等)影响较大,从而限制了其在实际废水和研究中的应用^[15-16].

本文将丝瓜络用于颤藻的固定化,然后利用高压蒸汽灭菌法将其灭活,考察了 pH、吸附时间、初始 Pb^{2+} 浓度对固定化非活性颤藻吸附效果的影响,同时进行了动力学和等温吸附模型的拟合,并利用 FTIR 和 EDS 对相关吸附机理进行了探讨,以便于对固定化非活性颤藻吸附剂的进一步改进和应用.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 主要仪器与试剂

FE20 pH 计,瑞士 METTLER TOLEDO 公司;HNY-211B 恒温培养振荡器,天津市欧诺仪器仪表有限公司;3-18K 高速冷冻离心机,德国 SIGMA 公司;SX-500 压力灭菌锅,日本 TOMY 公司;SPARK 10M 酶标仪,瑞士 TECAN 公司;Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 THERMO 公司;GENESIS-4000 型 X 射线能量色散光谱仪,美国 EDAX 公司.

鲁米诺,美国 SIGMA 公司;邻菲罗啉,天津达科生物科技有限公司;双氧水,天津风船化学试剂科技有限公司;硝酸铅,天津赢达稀贵化学试剂厂;氢氧化钠,天津渤化化学试剂有限公司;硝酸,永飞化学试剂有限公司;上述试剂均为分析纯.

1.2 载体与吸附剂制备

丝瓜络:购自浙江金华心选旗舰店,直径 5 cm,高 10 cm.将其放入去离子水中浸泡 10 min,软化后,剪切成 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm} \times 0.6 \text{ cm}$ 的多个矩形小块.然后先煮沸 45 min,再浸泡在去离子水中 36 h,期间换 3 次水,最后 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,取质量相差不大于 1 mg 的丝瓜块高压蒸汽灭菌 15 min, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后备用,作为丝瓜络载体.

颤藻(*Oscillatoria lutea* FACHB-406):购自中国科学院武汉水生生物研究所,在光照强度 1500—1600 Lux,光暗时间比为 14 h:10 h,温度为 $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下培养,每天早、中、晚摇藻 3 次.离心收集($4 \text{ }^\circ\text{C}$, $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min)培养至稳定期的藻体,在 $121 \text{ }^\circ\text{C}$ 高压蒸汽灭菌 30 min, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后使用,作为游离藻体.

取 5 mL 培养至对数生长期的颤藻,接种到装有 4 块丝瓜络载体的 100 mL BG11 培养基中,培养条

件同上,7 d 后取出,用培养基冲掉悬浮在载体表面的颤藻,转移至 100 mL 新鲜培养基中,约 23 d 后,倾泻取出丝瓜络载体,以上述条件进行灭菌和烘干,作为固定化颤藻.以固定化前后,丝瓜络的质量差值作为固定化颤藻质量.

1.3 实验方法

1.3.1 不同环境因素下 Pb²⁺ 吸附实验

分别取 20 mL 不同质量浓度(10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mg·L⁻¹)的 Pb²⁺ 溶液置于 50 mL 锥形瓶中,加入 10±0.8 mg(吸附在载体上的颤藻干重)的固定化颤藻,用 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH(2、3、4、5、6),25 ℃,摇床 100 r·min⁻¹ 吸附不同时间(5、10、20、30、60、90、120、240、360、480 min)后,取适量溶液,离心(4 ℃,10000 r·min⁻¹,5 min),取上清液,作为 Pb²⁺ 浓度的待测液.采用化学发光法^[17-18]测定不同处理待测液的浓度,上述实验平行 3 次,以丝瓜络载体为空白,相同质量的游离颤藻作为对照.通过公式(1)计算吸附剂的单位吸附量 q ,

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad (1)$$

式中, q 为颤藻对 Pb²⁺ 的吸附量,mg·g⁻¹; C_0 和 C 分别为吸附前后 Pb²⁺ 的质量浓度,mg·L⁻¹; V 为 Pb²⁺ 溶液体积,L; M 为颤藻干重,g.

1.3.2 吸附动力学实验

按 1.3.1 方法,固定 pH 为 5.0、Pb²⁺ 的质量浓度为 60 mg·L⁻¹,测定不同时间下的吸附量,实验数据采用准一、二级动力学方程进行拟合.

准一级动力学模型:
$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

准二级动力学模型:
$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (3)$$

式中, q_e 、 q_t 分别表示吸附平衡时以及吸附时间为 t 时的 Pb²⁺ 吸附量,mg·g⁻¹; k_1 、 k_2 分别为准一级与准二级动力学速率常数.

1.3.3 等温吸附实验

按 1.3.1 中方法,设置 Pb²⁺ 初始质量浓度分别为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mg·L⁻¹,加入 10±0.8 mg 的游离和固定化颤藻,调节 pH 5,吸附 120 min,将测得的吸附数据采用 Langmuir、Freundlich 吸附等温模型拟合,公式如下:

Langmuir 等温式:
$$q_e = \frac{q_m b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (4)$$

Freundlich 等温式:
$$q_e = K_F C_e^n \quad (5)$$

式中, q_m 为理论最大吸附容量,mg·g⁻¹; b 为 Langmuir 常数,L·mg⁻¹; K_F 为与吸附能力相关的常数; n 为与温度相关的常数.

1.3.4 吸附机理分析实验

将 pH 5, Pb²⁺ 初始质量浓度 60 mg·L⁻¹, 25 ℃, 摇床 100 r·min⁻¹ 吸附 120 min 的 10±0.8 mg 的游离和固定化颤藻冷冻干燥 10 h, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对样品表面官能团进行表征, 分析条件: KBr 压片法制样, 扫描范围为 4000—400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹; 采用 X 射线能量色散光谱仪 (EDS) 对样品表面的元素进行分析.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 接触时间对吸附过程的影响

如图 1 所示,在前 20 min 内,游离和固定化颤藻对 Pb²⁺ 的吸附速率较快,去除了大量的 Pb²⁺; 20 min 后,吸附过程变得缓慢;当游离和固定化颤藻的吸附时间分别达到 60 min 和 90 min 后,吸附量几乎不再变化,达到平衡状态.这主要是由于前期颤藻细胞表面的吸附位点较多,游离 Pb²⁺ 有更多的机会结合上去,而后期大部分吸附位点已被金属离子占据,并与未吸附的金属离子产生排斥作用,从而降低了吸附

速率,缓慢达到平衡^[19-20].丝瓜络的吸附量远小于游离和固定化颤藻,这说明在整个吸附过程中,丝瓜络的吸附作用可以忽略.相较于游离颤藻,固定化颤藻的吸附量增加 20.6%,其原因在于游离颤藻通过静电作用聚集在一起,降低了自身的表面积,减少了可用的吸附位点;而固定化颤藻结合到丝瓜络的三维网状纤维上,增加了自身的表面积,导致吸附量的增加^[21-22].Nasreen 等^[23]利用丝瓜络固定化小球藻吸附 Cr^{3+} 时,发现固定化小球藻在 15 min 时就达到了吸附平衡,而游离颤藻在 20 min 时才达到平衡.这表明丝瓜络载体没有限制传质过程.但本研究中固定化颤藻的吸附速率小于游离颤藻,这可能是由于本实验所制备丝瓜络载体的厚度过大,需要更长的时间完成内部颤藻与 Pb^{2+} 的吸附作用.因此,固定化颤藻还需要进一步改进,以缩短废水处理时间.

2.2 pH 对吸附的影响

pH 是吸附过程中的一个重要参数,它影响细胞表面官能团的可用性和水溶液中金属离子的物化状态,改变吸附剂与吸附质之间的静电作用、离子交换作用、络合作用和氧化还原反应等^[24-25],为此本文研究了 pH 对游离和固定化颤藻吸附量的影响.如图 2 所示,pH 对游离和固定化颤藻的影响趋势一致;当 pH 2 时,游离和固定化颤藻的吸附量较低;随着 pH 的增加,吸附量逐渐增加,pH 5 时达到最大;继续增加 pH 6 时,吸附量有所下降.这主要是由于,在 H^+ 浓度较高时, H^+ 会与 Pb^{2+} 产生竞争作用,将细胞表面的羟基和羧基质子化,减少了 Pb^{2+} 的吸附量^[26];随着 H^+ 浓度降低,羟基和羧基的解离作用增强,表面负电荷增多,静电吸附作用增强,增加了 Pb^{2+} 的吸附量;当 pH 6 时,部分 Pb^{2+} 发生沉淀作用^[2],减少了可用的游离 Pb^{2+} ,因此再次出现了 Pb^{2+} 吸附量降低的现象.孙绪兵等^[27]也发现羧基甲壳素对 Pb^{2+} 的吸附高度依赖于 pH 的变化,并出现与本研究相同的趋势.所以,为了保证吸附剂能够达到最大的 Pb^{2+} 吸附量,后续实验均固定 Pb^{2+} 溶液的 pH 5.

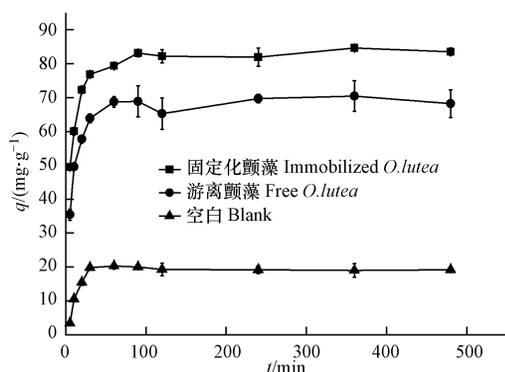


图 1 接触时间对 Pb^{2+} 吸附的影响

Fig.1 Effect of contact time on biosorption of Pb^{2+}

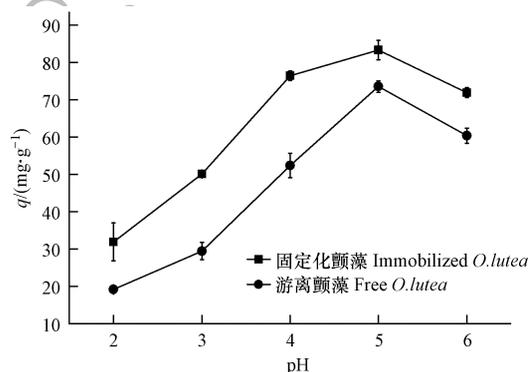


图 2 pH 对 Pb^{2+} 吸附的影响

Fig.2 Effect of pH on biosorption of Pb^{2+}

2.3 Pb^{2+} 初始浓度对吸附的影响

不同 Pb^{2+} 质量浓度下游离和固定化颤藻对 Pb^{2+} 的吸附效果如图 3 所示.可以看出,当 Pb^{2+} 初始浓度由 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,游离和固定化颤藻对 Pb^{2+} 的吸附量迅速增加;随着 Pb^{2+} 浓度的升高,吸附量增加缓慢;在 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,游离颤藻的吸附量为 $68.63 \pm 1.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,继续增加 Pb^{2+} 浓度,吸附量波动不大,达到了平衡吸附量;固定化颤藻表现出类似的趋势,在 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到平衡,吸附量为 $84.97 \pm 0.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.究其原因,在只改变 Pb^{2+} 浓度的情况下,吸附剂表面的吸附位点一定;当吸附位点数目多于 Pb^{2+} 时,吸附剂未达到饱和,吸附量逐渐增加;当 Pb^{2+} 浓度越来越高时,可用吸附位点越来越少,因此吸附量逐渐达到最大,不再发生大的变化^[26,28].Sibel^[29]发现缘管浒苔 (*Enteromorpha linza*) 对 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量都随着各自浓度的增加先快速增加,随后缓慢增加,逐渐达到平衡,这与本研究结果一致.

2.4 吸附动力学

为了更好地描述游离和固定化颤藻对 Pb^{2+} 的吸附过程,本研究采用准一级和准二级动力学方程对实验数据进行拟合,结果如图 4 和表 1 所示.游离和固定化颤藻拟合的准一级和二级动力学的决定系数 R^2 均大于 0.9,但准二级动力学模型的决定系数大于准一级方程,所以准二级动力学模型更符合吸附剂

对 Pb^{2+} 的吸附过程. 这表明吸附限速步骤为化学反应^[28], 该过程可能是颤藻表面羟基、羧基和氨基与 Pb^{2+} 发生了络合作用和离子交换作用.

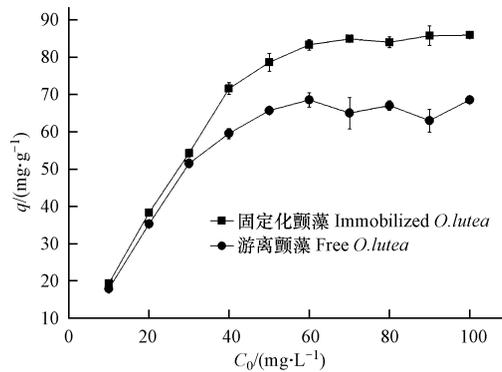


图3 Pb^{2+} 初始浓度对吸附的影响

Fig.3 Effect of initial concentration of Pb^{2+} on biosorption

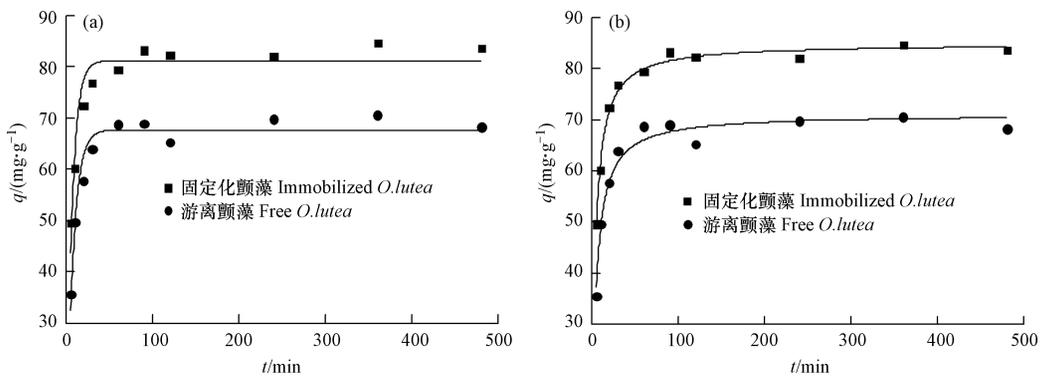


图4 游离和固定化颤藻吸附 Pb^{2+} 的准一级(a) 和准二级(b) 动力学方程拟合

Fig.4 Fitting with pseudo first (a) and second order (b) kinetic equation of adsorbing Pb^{2+} by free and immobilized *Oscillatoria lutea*

表1 准一级和准二级动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of pseudo first and second order

吸附剂 Sorbent	准一级动力学 Pseudo first order kinetic			准二级动力学 Pseudo second order kinetic		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	R^2
固定化颤藻	81.10 ± 1.40	0.154	0.907	84.81 ± 0.56	0.003	0.989
游离颤藻	67.66 ± 1.04	0.130	0.946	71.02 ± 0.92	0.003	0.972

2.5 吸附等温线

为了考察游离和固定化颤藻对 Pb^{2+} 的吸附行为和吸附能力, 本研究利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对吸附数据进行了拟合, 结果如图 5、表 2 所示. 游离和固定化颤藻对 Pb^{2+} 的吸附过程更符合 Langmuir 模型, 决定系数 R^2 分别为 0.959 和 0.985, 大于 Freundlich 吸附模型的 R^2 (0.760 和 0.851), 这表明吸附过程主要以单分子层吸附为主. 最后由拟合的 Langmuir 方程求得游离和固定化颤藻的最大吸附量分别为 $70.87 \pm 1.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $87.82 \pm 1.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这与实际测得的饱和吸附量相差不大, 具有可信度.

2.6 游离和固定化颤藻吸附 Pb^{2+} 前后的 FTIR 分析

为了研究吸附 Pb^{2+} 前后游离和固定化颤藻主要官能团的变化, 进行了 FTIR 分析. 如图 6(a) 所示, 3417 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰^[30]; 1650 cm^{-1} 处的吸收峰由 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动引起^[2]; 1538 cm^{-1} 的吸收峰由 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动引起^[2]; 1385 cm^{-1} 处的吸收峰由 $-\text{OH}$ 面内弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动引起^[31-32]; 1059 cm^{-1} 处的吸收峰由 $\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动引

起^[1-2].吸附后,除了 1538 cm^{-1} 处的吸收峰没有发生改变,其它位置都发生了变化,其中 1385 cm^{-1} 处的吸收峰几乎消失.颤藻细胞壁由肽聚糖和外膜构成,提供了大量功能基团,包括氨基、羧基、羰基、酰胺基、巯基和磷酸基等.因此,可以推断在吸附过程中涉及的主要基团为氨基、羧基、羰基和羟基.由图 6(b)可以看出,游离颤藻主要是 3395 cm^{-1} 处的—OH 和 N—H、1384 cm^{-1} 处的—OH 和 C—N 以及 1078 cm^{-1} 处的 C—OH 发生了大的改变,与固定化颤藻所涉及基团一致.但游离颤藻吸附 Pb^{2+} 后出现了 1453 cm^{-1} 处的新峰,这是由于—OH 面内弯曲振动和 C—N 的伸缩振动引起^[33],可能是氨基、羟基、羧基和羰基与 Pb^{2+} 的离子交换或络合作用,使 1384 cm^{-1} 处官能团的化学环境发生改变,产生了此处的新峰.

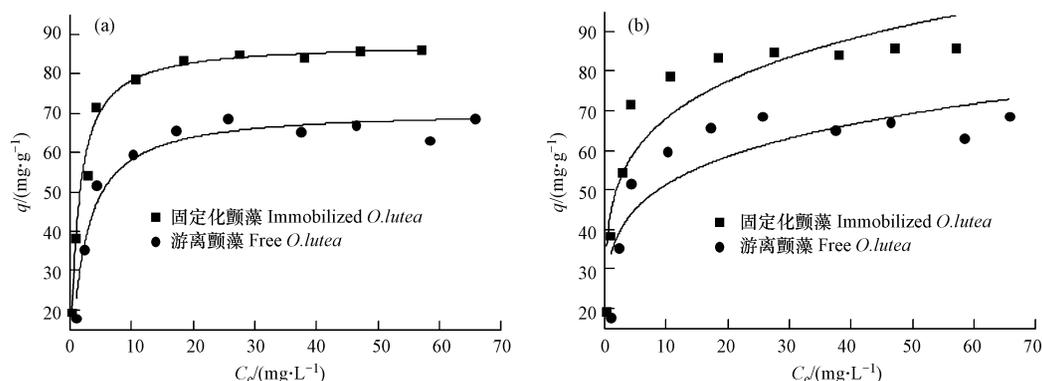


图 5 游离和固定化颤藻吸附 Pb^{2+} 的 Langmuir (a) 和 Freundlich (b) 等温方程拟合

Fig.5 Fitting with Langmuir (a) Freundlich (b) isotherms equation of adsorbing Pb^{2+} by free and immobilized *Oscillatoria lutea*

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters

吸附剂 Sorbent	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
固定化颤藻	87.82 ± 1.51	0.822	0.985	0.186	44.327	0.851
游离颤藻	70.87 ± 1.86	0.456	0.959	0.186	33.357	0.760

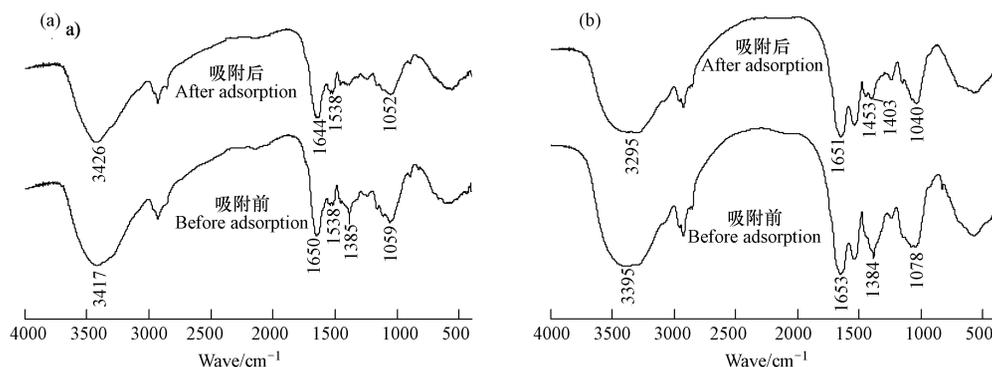


图 6 吸附 Pb^{2+} 前后固定化颤藻 (a) 和游离颤藻 (b) 的傅里叶红外光谱图

Fig.6 FT-IR spectra of immobilized (a) and free (b) *Oscillatoria lutea* before and after adsorption of Pb^{2+}

2.7 游离和固定化颤藻吸附 Pb^{2+} 前后的 EDS 分析

为了研究吸附 Pb^{2+} 前后游离和固定化颤藻表面元素的变化,进行了 EDS 分析.由图 7 可知,游离和固定化颤藻表面含有 Na、Mg、Ca 等金属元素,但在吸附 Pb^{2+} 后没有出现大的降低,这表明离子交换作用不是两种吸附剂结合 Pb^{2+} 的主要作用.图 7(b)、(d) 出现了 Pb 元素新峰,表明两种吸附剂确实能够吸附 Pb^{2+} .并且两种吸附剂表面含有大量的 C、O 元素,这与 FTIR 分析一致,主要是羧基、羟基和羰基与 Pb^{2+} 间发生了络合作用.

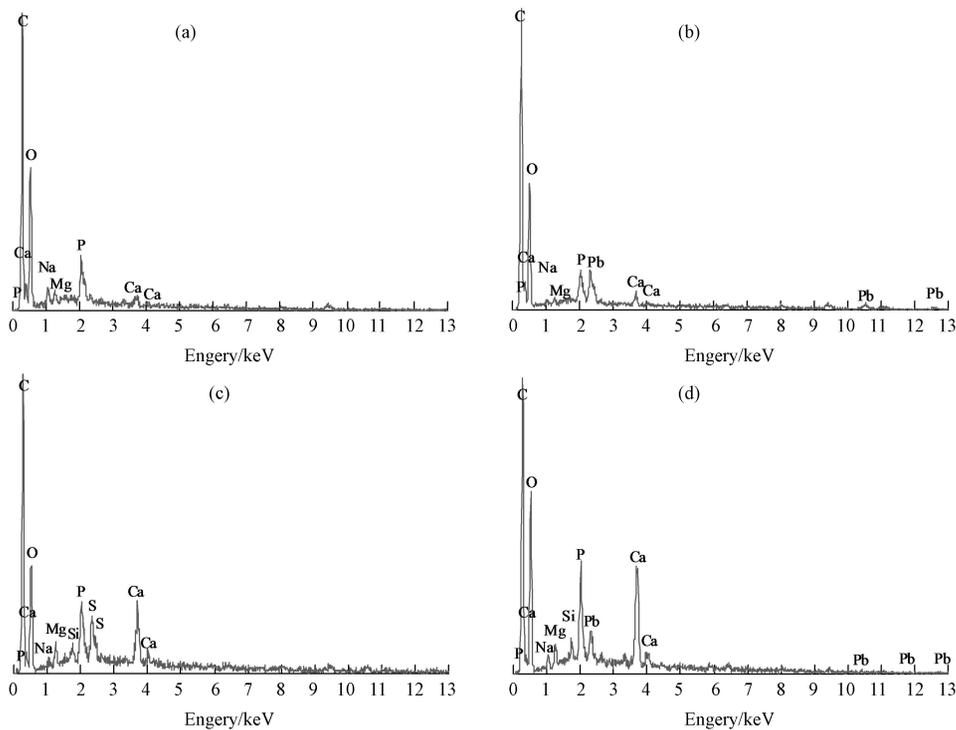


图7 固定化和游离颤藻吸附 Pb^{2+} 前(a) (c)后(b) (d)能谱图

Fig.7 EDS of immobilized and free *Oscillatoria lutea* before (a) (c) and after (b) (d) adsorption of Pb^{2+}

3 结论 (Conclusion)

(1) 当吸附条件为:pH5、 Pb^{2+} 初始浓度分别为 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、接触时间为 90 min 和 60 min 时,固定化和游离颤藻的吸附量达到最大,且前者的吸附量增加了约 20.6%。

(2) 固定化颤藻和游离颤藻吸附 Pb^{2+} 的动力学过程符合准二级动力学模型,化学吸附是整个吸附过程的限速步骤.同时固定化和游离颤藻吸附 Pb^{2+} 的平衡实验数据能够被 Langmuir 吸附等温模型很好地拟合,吸附过程为单分子层吸附,最大吸附量分别为 $70.87 \pm 1.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $87.82 \pm 1.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) FTIR 和 EDS 分析表明,离子交换作用不是主要吸附反应,游离和固定化颤藻主要通过氨基、羧基、羟基和羰基与金属离子间的络合作用去除 Pb^{2+} 。

参考文献 (References)

- [1] MILOJKOVIĆ J V, MIHAJLOVIĆ M L, STOJANOVIĆ M D, et al. Pb(II) removal from aqueous solution by *Myriophyllum spicatum* and its compost: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(5):662-670.
- [2] MILOJKOVIĆ J V, LOPČIĆ Z R, ANASTOPOULOS I P, et al. Performance of aquatic weed-waste *Myriophyllum spicatum* immobilized in alginate beads for the removal of Pb(II) [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 232:97-109.
- [3] AYANGBENRO A S, BABALOLA O O. A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14(1):94-109.
- [4] RAJESHWARI K, KUMAR M S, THAJUDDIN N. Adsorption isotherms for Cr(VI) by two immobilized marine cyanobacteria [J]. Annals of Microbiology, 2012, 62(1):241-246.
- [5] 董妍玲, 潘学武.从基因角度解读蓝藻细胞壁的结构和功能[J]. 生物学通报, 2010, 45(12):14-17.
- [5] DONG Y L, PAN X W. Interpretation of the structure and function of cyanobacterial cell wall from a genetic perspective [J]. Bulletin of Biology, 2010, 45(12):14-17 (in Chinese).
- [6] KATIRCIOĞLU H, BELMA A, TÜRKER A R, et al. Removal of cadmium(II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized live and heat-inactivated *Oscillatoria* sp. H1 isolated from freshwater (Mogan Lake) [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4185-4191.
- [7] KUMAR M S, RAJESHWARI K, JOHNSON S, et al. Removal of Pb(II) by immobilized and free filaments of marine *Oscillatoria* sp. NTMS01 and *Phormidium* sp. NTMS02 [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 87(3):254-259.
- [8] 苗娟, 魏学锋, 贾晓平, 等. 3 种包埋剂固定化硝化细菌的制备与性能 [J]. 工业安全与环保, 2016, 42(11):61-63, 82.

- MIAO J, WEI X F, JIA X P, et al. Preparation and performance of immobilized nitrobacteria by three embedding materials [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2016, 42(11):61-63, 82(in Chinese).
- [9] DE-BASHAN L E, BASHAN Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6):1611-1627.
- [10] LAM M K, LEE K T. Immobilization as a feasible method to simplify the separation of microalgae from water for biodiesel production[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191:263-268.
- [11] SAEED A, IQBAL M. Loofa (*Luffa cylindrica*) sponge: Review of development of the biomatrix as a tool for biotechnological applications [J]. Biotechnology Progress, 2013, 29(3):573-600.
- [12] CHEN Y, ZHANG K, YUAN F, et al. Properties of two-variety natural luffa sponge columns as potential mattress filling materials[J]. Materials, 2018, 11(4):541-556.
- [13] AKHTAR N, IQBAL J, IQBAL M, et al. Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 108(1-2):85-94.
- [14] CHEN B Y, CHEN C Y, GUO W Q, et al. Fixed-bed biosorption of cadmium using immobilized *Scenedesmus obliquus* CNW-N cells on loofa (*Luffa cylindrica*) sponge [J]. Bioresource Technology, 2014, 160:175-181.
- [15] 王建龙, 陈灿. 重金属生物吸附[M]. 北京: 科学出版社, 2015:56-57.
- WANG J L, CHEN C. Biosorption of heavy metals [M]. Beijing: Science Press, 2015:56-57 (in Chinese).
- [16] MANTZOROU A, NAVAPOUDIS E, PASCHALIDIS K, et al. Microalgae: A potential tool for remediating aquatic environments from toxic metals [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(8):1815-1830.
- [17] 周敏, 滕久委, 燕廷, 等. 鲁米诺-邻菲罗啉-过氧化氢化学发光体系检测饮用水中 Pb(II) [J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2011, 37(2):215-219.
- ZHOU M, TENG J W, YAN T, et al. Determination of Pb (II) in drinking water by luminol-1, 10-phenanthroline-H₂O₂ chemiluminescence system [J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2011, 37(2):215-219 (in Chinese).
- [18] 李绍卿, 李阳. 化学发光法测定铅的研究及其应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1999(2):26-28.
- LI S Q, LI Y. Study and application on determination of lead by chemiluminescence [J]. China Nonmetallic Minerals Industry, 1999(2):26-28 (in Chinese).
- [19] 肖芳芳, 张莹莹, 程建华, 等. 壳聚糖/磁性生物碳对重金属 Cu(II) 的吸附性能 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(5):1048-1055.
- XIAO F F, ZHANG Y Y, CHENG J H, et al. Adsorption properties of chitosan/magnetic biochar for Cu (II) removal from solution [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(5):1048-1055 (in Chinese).
- [20] MIRANDA J, KRISHNAKUMAR G, GONSALVES R. Cr⁶⁺ bioremediation efficiency of *Oscillatoria laete-virens* (Crouan & Crouan) Gomont and *Oscillatoria trichoides* Szafer: Kinetics and equilibrium study [J]. Journal of Applied Phycology, 2012, 24(6):1439-1454.
- [21] SAEED A, IQBAL M. Immobilization of blue green microalgae on loofa sponge to biosorb cadmium in repeated shake flask batch and continuous flow fixed bed column reactor system [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2005, 22(8):775-782.
- [22] AHMET S, MUSTAFA T. Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1):302-308.
- [23] NASREEN A, MUHAMMAD I, IQBAL Z S, et al. Biosorption characteristics of unicellular green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III) [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(2):231-239.
- [24] MANTZOROU A, NAVAPOUDIS E, PASCHALIDIS K, et al. Microalgae: A potential tool for remediating aquatic environments from toxic metals [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(8):1815-1830.
- [25] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4):673-701.
- WANG J L, CHEN C. Research advances in heavy metal removal by biosorption[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2010, 30(4):673-701 (in Chinese).
- [26] 唐登勇, 胡洁丽, 胥瑞晨, 等. 芦苇生物炭对水中铅的吸附特性[J]. 环境化学, 2017, 36(9):1987-1996.
- TANG D Y, HU J L, XU R C, et al. Adsorption of lead onto reed biochar in aqueous solution [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(9):1987-1996(in Chinese).
- [27] 孙绪兵, 吴雪梅, 朱建发, 等. 羧基甲壳素对 Pb(II) 的吸附性能及机理研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(8):220-230.
- SUN X B, WU X M, ZHU J F, et al. Adsorption performance and mechanism of Pb (II) onto carboxylated chitin [J]. China Environmental Science, 2018, 38(8):220-230 (in Chinese).
- [28] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 等. 柚子皮水热炭对六价铬的吸附[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5):2731-2737.
- ZHANG S J, XING B L, HUANG G X, et al. Adsorption of Cr(VI) by hydrothermal carbon from shaddock peel [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(5):2731-2737 (in Chinese).
- [29] SIBEL Y. The mechanism of heavy metal biosorption on green marine macroalga *Enteromorpha linza* [J]. Clean -Soil, Air, Water, 2014, 42(3):251-259.
- [30] 王志凯, 张胜利, 陈豪宇, 等. 磁性 PEI 功能化秸秆的制备及对 Pb(II) 的吸附[J]. 环境科学研究, 2017, 30(8):1316-1324.
- WANG Z G, ZHANG S L, CHEN H Y, et al. Preparation of magnetic polyethyleneimine functionalized rice straw and its adsorption properties for Pb(II) ions [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(8):1316-1324(in Chinese).
- [31] 崔晓霞, 张小丽, 唐焕威, 等. 落叶松树皮活性物质提取及红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7):1810-1814.
- CUI X X, ZHANG X L, TANG H W, et al. Study on extracts of active substances from larch bark by FTIR Spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(7):1810-1814(in Chinese).
- [32] 杜作勇, 虞先国, 王彦惠, 等. 腐殖酸对 U(VI) 的吸附机理研究[J]. 环境化学, 2019, 38(8):1768-1774.
- DU Z Y, TUO X G, WANG H Y, et al. Adsorption mechanism of U(VI) by humic acid [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(8):1768-1774 (in Chinese).
- [33] 支田田. 小球藻去除水体中 Cr(VI) 的机理及应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- ZHI T T. Study on mechanism and application for hexavalent chromium removal by *chlorella* sp. [D] Hangzhou: Zhejiang University, 2011 (in Chinese).

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019083103

王思祺, 严伟富, 赵峰, 等. 基于微生物电化学技术的萘普生高盐废水处理[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1137-1144.

WANG Siqi, YAN Weifu, ZHAO Feng, et al. Treatment of naproxen high-salt wastewater based on microbial electrochemical technology[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1137-1144.

基于微生物电化学技术的萘普生高盐废水处理*

王思祺^{1,2,3} 严伟富³ 赵峰³ 卢小泉^{2**}

(1. 西北师范大学地理与环境科学学院, 兰州, 730070; 2. 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室, 兰州, 730070;
3. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 厦门, 361021)

摘要 制药废水是环境中萘普生的主要来源之一, 因废水中含盐量较高, 传统生物法对其中萘普生的去除效果有限, 因此研究如何快速去除制药废水中的萘普生污染以及如何获得高盐废水中快速降解萘普生的功能菌群对生态环境具有重要意义. 本研究基于长期驯化的混菌, 研究微生物电化学技术在 0.3%—3.0% 不同盐度下对萘普生的去除效果. 驯化后的混菌在 108 h 对 8 mg·L⁻¹ 萘普生的去除率达到 75% 以上, 并且在 3.0% 的高盐度下经过 108 h 去除率可达 98%. 通过高通量测序技术分析发现, 发现相比于原始接种源, 在门水平上, 驯化后的微生物群落中厚壁菌门 (Firmicutes) 和拟杆菌门 (Bacteroidales) 相对丰度显著增加; 而在属水平, 在 0.3%—1.0% 盐度下, 真细菌属 (*Eubacterium* spp.) 的丰度显著增加至 27.9%—50.5%, *Bacteroides* 和 *Dysgonomonas* 等也分别从 0.05%、0.03% 增加至 2.7%—6.8% 和 10.0%—19.9%; 值得注意的是, *Castellaniella* 和 *Pseudomonas* 在 3.0% 的高盐度下显著富集至 6.9% 和 37.3%. 研究表明, *Eubacterium*、*Dysgonomonas*、*Bacteroides* 等菌属能够耐受较低的盐度 (0.3%—1.0%), 且可能在降解转化萘普生体系中发挥作用; *Castellaniella* 和 *Pseudomonas* 会在 3.0% 的高盐环境下富集, 可能是两类较好耐盐性且具有较强萘普生降解能力的功能微生物.

关键词 萘普生, 高盐废水, 微生物电化学技术, 高通量测序, 微生物群落.

Treatment of naproxen high-salt wastewater based on microbial electrochemical technology

WANG Siqi^{1,2,3} YAN Weifu³ ZHAO Feng³ LU Xiaoquan^{2**}

(1. College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070, China;
2. Key Laboratory of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu Province, Lanzhou, 730070, China;
3. Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, 361021, China)

Abstract: As one of the main sources of environmental naproxen, pharmaceutical wastewater could hardly be purified by traditional biological method because of its high salinity. Therefore, to research on how to quickly remove naproxen pollution in pharmaceutical wastewater and obtain functional bacteria that rapidly degrade naproxen in high-salt wastewater is of great significance to ecological environment. Based on the long-term acclimation of mixed bacteria, we studied the removal efficiencies of Naproxen by microbial electrochemical technology at 0.3%—3.0% salinity. The removal efficiency of 8 mg·L⁻¹ naproxen under salinity of 0.3% was nearly 75%, and its removal efficiency increased to 98% at salinity of 3.0%. The results of high-throughput sequencing revealed that compared to raw inoculating sources, at the phylum level, the relative abundances of

2019年8月31日收稿 (Received: August 31, 2019).

* 国家自然科学基金 (21777155) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21777155).

** 通讯联系人, Tel: 13993146276, E-mail: luxq@nwnu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13993146276, E-mail: luxq@nwnu.edu.cn