

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究	郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)
基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究	罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)
湿地水环境健康评价方法及案例分析	李玉凤, 刘红玉, 郝敬峰, 郑因, 曹晓 (346)
北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价	单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)
漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别	徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)
黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用	安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)
沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响	李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)
沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响	王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)
长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)
洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究	张文斌, 余辉 (399)
降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析	彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)
浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响	刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)
基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演	刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)
基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究	张红, 黄家柱, 李云梅, 徐伟凡, 刘忠华, 徐昕 (429)
好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化	李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响	别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)
Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究	蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)
羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究	白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)
天然菱铁矿改性及强化除砷研究	赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)
零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究	廖娣劫, 杨琦, 李俊鎔 (469)
水体中氧氟沙星的光化学降解研究	邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)
阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究	季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)
吡啶在紫外光辐射下的生物降解	方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)
蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化	朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)
ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究	曹玉娟, 张杨, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)
丝状菌污泥致密过程的强化条件研究	李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)
亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究	罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄兢, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)
我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究	李东玲, 吴烨, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)
北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究	齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)
道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究	徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)
Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析	陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)
UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响	宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)
干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性	唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)
九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究	郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)
秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究	姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)
我国典型非木浆造纸二噁英排放研究	王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)
典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布	邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)
电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征	王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)
北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险	彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)
上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价	柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)
海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价	尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)
三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价	王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)
大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究	赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)
不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究	尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)
应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测	朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)
软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化	王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)
固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素	洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)
五氯酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究	金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)
建筑陶瓷碳计量与优化模型研究	彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)
《环境科学》征订启事 (447) 《环境科学》征稿简则 (475) 信息 (524, 586, 605, 624)	

ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究

曹玉娟^{1,2}, 张扬^{1,2}, 夏军^{1,2}, 徐虹^{1,2}, 冯小海^{1,2*}

(1. 南京工业大学食品与轻工学院, 南京 210009; 2. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 以 ϵ -聚赖氨酸(ϵ -PL)发酵生产废菌体小白链霉菌(*Streptomyces albulus*) PD-1 为研究对象, 探讨了其对吸附Cr(VI)的影响. 实验过程中, 对预处理方式、pH、初始Cr(VI)浓度、吸附时间和温度等因素进行了考察. 结果表明, HCl 预处理的菌体具有较好的吸附能力, Cr(VI)的吸附增加率达到 22.7%, 最佳 pH 为 2.0 左右, 温度对Cr(VI)的吸附影响不大. 实验过程中分别采取 Langmuir 和 Freundlich 2 种吸附等温模型对实验数据进行了拟合, 得到 2 个模型的线性相关系数 R^2 分别为 0.979 4 和 0.979 8, 这表明吸附过程中既存在单层吸附同时也存在复杂的多层吸附, 小白链霉菌对Cr(VI)的最大理论吸附量为 23.92 mg·g⁻¹. 通过傅里叶变换红外光谱分析, 酰胺基和羟基等基团在吸附过程中起主要作用.

关键词: 生物吸附; 小白链霉菌; Cr(VI); 预处理; 红外光谱

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0499-06

Biosorption of Chromium (VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation

CAO Yu-juan^{1,2}, ZHANG Yang^{1,2}, XIA Jun^{1,2}, XU Hong^{1,2}, FENG Xiao-hai^{1,2}

(1. College of Food Sciences and Light Industry, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The sorption of hexavalent chromium by waste biomass of ϵ -Poly-L-lysine fermentation strains (*Streptomyces albulus*) PD-1 was studied. Effects of pretreatment ways, pH, initial concentration of Cr(VI), contact time and temperature on biosorption were determined. It was found that homogenization in HCl was the best way to pretreat mycelia, having an increased rate of Cr(VI) biosorption at 22.7%, the optimum pH was about 2.0, while no significant impact of temperature on the biosorption was observed. The fitness of the experimental data for the Langmuir and Freundlich adsorption models was further examined and good correlations with R^2 of 0.979 4 and 0.979 8 were observed, indicating the presence of both monolayer biosorption and heterogeneous surface condition. The maximum adsorption capacity of the *Streptomyces albulus* PD-1 for Cr(VI) was 23.92 mg·g⁻¹. FT-IR analysis demonstrates that the major functional groups (amide and hydroxyl) may contribute to the absorption of Cr(VI).

Key words: biosorption; *Streptomyces albulus*; Cr(VI); pretreatment; FT-IR

随着工业的发展, 人类对重金属的开采、冶炼、加工等活动日益增多, 而这些工业所产生的废水使大量的重金属进入生态系统. 重金属进入到生物体内后不断地积累, 超过一定的浓度便会产生毒害. 重金属铬是美国环保署(EPA)认定的工业废水中具有毒害的 13 种重金属之一, 通常以Cr(VI)和Cr(III)的形式存在. Cr(VI)的毒性是Cr(III)的 500 倍, 具有较高的氧化性和迁移率, 另外Cr(VI)还具有致癌和致突变的作用. 因此, 加强对含Cr(VI)废水的处理显得尤为重要^[1]. 传统去除Cr(VI)的方法主要有: 化学法、离子交换法、电化学法等^[2]. 用生物法来处理重金属废水, 具有成本低廉、适合处理低浓度的重金属废水、二次污染风险小等特点^[3, 4]. 生物吸附(biosorption)法是一种较为新颖的处理含重金属废水的方法, 因具有吸附性能强、来源广、价格低、易于回收重金属等特点逐渐引起了人们的研究兴趣. 生物吸附剂主要包括细菌、真菌、酵母、藻类、微生物

产生的代谢物及农作物的剩余物等^[5, 6]. Kumar等^[7]研究了 3 种灭活真菌对Cr(VI)的吸附还原效果, 分析结果表明, 黑曲霉是一种更有效的生物资源. 周维芝等^[8]对深海适冷菌分泌的胞外多糖(EPS)吸附Pb(II)和Cu(II)的性能进行了研究, 由Dubinin-Radushkevich 方程得到胞外多糖对Pb(II)和Cu(II)的理论最大吸附量分别为 243.3 mg·g⁻¹ (10℃) 和 36.7 mg·g⁻¹ (40℃), 证明了胞外聚合物在去除水溶液中的重金属中起重要的作用, 而有关放线菌在重金属离子吸附方面则很少有报道. 因此, 将发酵工业产生的大量废弃放线菌菌体作为生物吸

收稿日期: 2011-04-14; 修订日期: 2011-08-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21006050); 江苏省农业支撑基金项目(BE2009363); 江苏省自然科学基金项目(BK2010550); 中国博士后科学基金项目(20100471326); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20103221120007)

作者简介: 曹玉娟(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为废弃菌体回收利用, E-mail: caoyujuan@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fengxiaohai@njut.edu.cn

附剂进行研究将具有极大的应用发展潜力。

ε -PL 是一种近来受到广泛关注与青睐的食品防腐剂,其主要生产菌株均为放线菌,主要有小白链霉菌 PD-1 (*Streptomyces albulus*) CCTCC M2011043 和北里孢菌 PL6-3 (*Kitasatospora* sp.) CCTCC M205012 等^[9],其发酵结束后残留了大量废菌体,开展利用 ε -PL 生产废菌体作重金属吸附研究,对于废物利用与环境保护具有重要意义^[10]。本研究将发酵生产 ε -PL 的废菌体作为生物吸附剂,验证了其可行性,系统比较了不同处理方法对菌体吸附 Cr(VI) 能力的影响,以期获得提高菌体吸附能力的最佳处理方法。另外还采用吸附等温方程及红外光谱等测试分析方法,对废菌体吸附 Cr(VI) 的机制进行了分析和探讨,以期为 ε -PL 发酵生产废菌体用于工业重金属废水提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

实验用废菌体由实验室自制^[9] (pH 3.5 ~ 4.5)。不同方法预处理后,在 60℃ 烘至恒重后粉碎过筛,收集 30 ~ 50 目颗粒备用。

试剂:重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$, 优级纯)、二苯碳酰二肼(分析纯)、丙酮(分析纯)等。

实验设备:紫外可见分光光度计(2800 UV/VIS)、pH 计(PHS-3)、全温摇床柜(HYG-A)、台式高速冷冻离心机(Universal 320R)等。

模拟含 Cr(VI) 废水母液:称取于 110℃ 条件下干燥 2 h 的重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$, 分析纯) (2.829 ± 0.0001) g,用蒸馏水溶解并定容至 1 L,则此溶液 Cr(VI) 浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,实验所需的其它浓度均由此贮备液稀释制取。

1.2 菌体预处理

以发酵结束后未处理的菌体作为对照。其他菌体按照以下的方法进行处理。①水洗处理:以废菌体与水比为 1:100 (体积比) 标准称取一定量的废菌体,在磁力搅拌器上以 $480 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 室温搅拌 10 min,经 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,收集沉淀烘干备用。②化学处理:分别称取 5 g 吸附质于 5 个 500 mL 三角瓶中,分别加入 200 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA、HCl、NaOH、 $CaCl_2$ 和 DMSO 溶液,在 30℃ 的摇床中 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡处理 4 h,中性滤纸过滤,弃上清液,将滤纸上吸附质收集烘干,研磨后保存。

1.3 吸附实验

取 Cr(VI) 母液将其稀释到一定浓度置于 500

mL 锥形瓶中,加入一定量的吸附剂。用纱布封口 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下于恒温摇床中进行吸附实验。吸附完成后 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行离心分离,取上清液用二苯碳酰二肼分光光度法进行检测分析 Cr(VI) 浓度。利用以下公式计算 Cr(VI) 的吸附率、吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[11]。

$$\text{吸附率 } R = \left(1 - \frac{c_e}{c_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸附量 } q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, c_0 为吸附前溶液中金属离子浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为吸附后溶液中金属离子浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); m 为菌体干重 (g); V 为重金属溶液的体积 (L)。

本研究所有实验均做 3 个重复,测量结果取其平均值。所有实验数据均采用 Origin 8.1 软件分析处理。

1.4 分析检测方法

Cr(VI) 的测定方法参照二苯碳酰二肼分光光度法^[12]。

红外光谱测定:吸附前后的菌体用蒸馏水洗涤 3 次,在 50 ~ 60℃ 时烘干,取菌体与光谱纯 KBr 质量比约为 1:100,在玛瑙研钵中混均细磨,放入压片机内压片,在 Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer 红外光谱仪上用漫反射法测定。

1.5 等温吸附模型的模拟

取 100 mL Cr(VI) 浓度分别为 5 ~ 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟液于 500 mL 锥形瓶中,在温度为 30℃ 其它条件均调节至最优化状态进行吸附实验,测出 Cr(VI) 的平衡浓度并计算出平衡吸附量 q_e ,用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式对吸附结果进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 不同预处理方式对吸附 Cr(VI) 的影响

将用不同的预处理方法处理过的菌体 1 g 置于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾溶液中,常温下 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 吸附 24 h,离心后检测。不同的预处理对菌体吸附 Cr(VI) 的效果(表 1)表明:菌体经过碱化、酸化、钙化、去离子化和极性化等预处理后,菌体的吸附能力发生了很大的变化。其中以酸化处理的效果最好,其吸附率由 60% 提高到了 85%。而碱化处理的菌体吸附能力明显下降,可能是碱处理后使得细胞壁表面羟基化,不利于对 $Cr_2O_7^{2-}$ 等阴离子的吸附,而经过 HCl 处理后,吸附剂表面的杂质被清除,更多的阳离子吸附位点会显露出来,增加了阴离子被吸附的

表 1 预处理对菌体吸附Cr(VI)能力影响

Table 1 Effects of pretreatment methods for the Cr(VI) adsorption

预处理类型	预处理方法	Cr(VI) 吸附率/%	Cr(VI) 吸附率的增加量/%
对照	不做处理	64.7	—
水洗	480 r·min ⁻¹ , 10min	65.1	0.4
去离子化	EDTA	65.0	0.3
酸化	HCl	87.4	22.7
碱化	NaOH	50.5	-14.2
钙化	CaCl ₂	62.7	-2.0
极性化	DMSO	64.3	-0.4

机会,所以更多的阴离子被吸附.因此需进一步考察酸性条件下废菌体的吸附能力.

2.2 不同酸度对吸附Cr(VI)的影响

分别称取 1 g 废菌体置于 50 mg·L⁻¹ 的重铬酸钾溶液中,用 HCl 调节 pH,30℃ 200 r·min⁻¹ 下反应 24 h. 由图 1 可知随着 pH 的升高,菌体的吸附率逐渐降低,当 pH 为 2 时菌体的吸附率已经超过了 82%. 当 pH 高于 6 时吸附率已经下降到 30% 以下,此时菌体的吸附能力几乎丧失. 分析其原因可能为: ①Cr(VI) 在水溶液中主要以 Cr₂O₇²⁻ 或 CrO₄²⁻ 阴离子存在,菌体表面含有大量官能团,如—COOH、—NH、—SH、—OH、—NH₂ 等,随着 pH 值的增大,官能团的质子发生解离,产生较多的负电性官能团,不利于 Cr₂O₇²⁻ 的吸附; ② 根据能斯特方程, Cr⁶⁺ /Cr³⁺ 的电极电位与溶液氢离子浓度的 14 次方的对数成正比,所以 pH 值低有利于 Cr(VI) 的还原. 通过发酵生产所得到的废菌体其自身 pH 在 3.5 ~ 4.5 之间,这也为低 pH 的应用提供了有利条件.

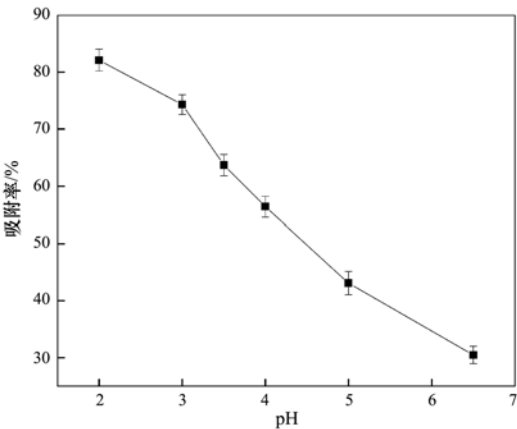


图 1 pH 对吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on biosorption

2.3 Cr(VI) 初始浓度对吸附的影响

将 1 g 废菌体分别置于 Cr 浓度为 10、20、30、50、70、100 mg·L⁻¹ 的溶液中. 30℃ 200 r·min⁻¹ 下反应 24 h,离心后进行检测,结果如图 2. 重金属离

子的初始浓度是影响吸附的主要因素,较高的初始浓度能够使金属离子更好地克服传质阻力从而增加吸附量.但随着初始浓度的升高菌体的吸附率呈下降趋势.原因可能是菌体的吸附位点是相对稳定的,当溶液中Cr(VI)浓度达到一定浓度后,菌体的吸附位点就处于饱和状态,并且已吸附的Cr(VI)与溶液中的Cr(VI)产生斥力使得进一步的吸附更加困难.为使菌体能够充分吸附金属离子选用 50 mg·L⁻¹ 的初始浓度进行进一步的实验.

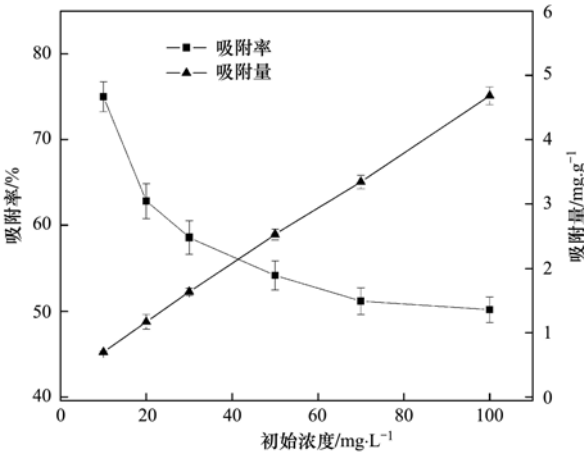


图 2 Cr(VI) 初始浓度对吸附的影响

Fig. 2 Effect of initial Cr(VI) concentration on biosorption

2.4 菌体添加量对吸附Cr(VI)的影响

研究吸附剂的用量对吸附量及吸附率的影响是十分重要的,它能够在保证吸附率的同时使吸附剂的用量最优化^[13]. 将不同浓度(处理后)的废菌体(0.2 ~ 2.6 g)分别加入到含有 50 mg·L⁻¹ Cr(VI) 的溶液中,30℃ 200 r·min⁻¹ 下反应 24 h,离心后进行检测. 如图 3 所示,随着菌体量的增加,吸附率也相应地增加,原因可能是较多的吸附剂具有更大的接触面积,能够提供更多的吸附位点,有利于吸附的进行.但是,随着菌体浓度的增加吸附量也开始下降,这可能是由于吸附剂浓度过大时,吸附剂表面的活性基团之间的相互干扰也大,而Cr(VI)在达到吸附

平衡时浓度一般较低,因此,吸附质扩散到吸附剂表面的驱动力太小而无法被吸附.

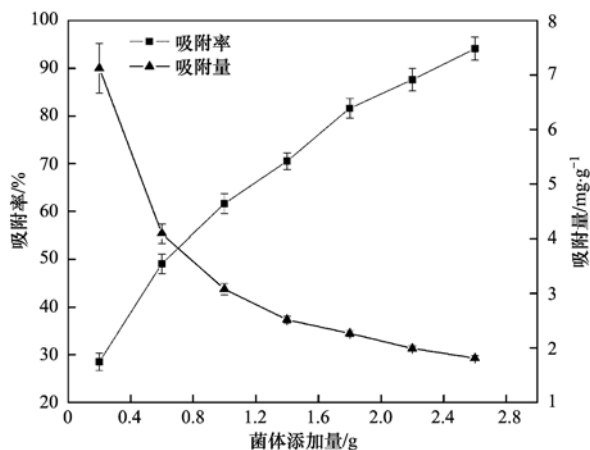


图3 菌体的添加量对吸附Cr(VI)的影响

Fig.3 Effect of biomass on biosorption

2.5 吸附温度及时间对生物吸附Cr(VI)的影响

将1 g 废菌体添加到50 mg·L⁻¹的重铬酸钾溶液中,调节pH为3,分别置于20、30、40℃环境中200 r·min⁻¹下反应24 h,并对30℃的反应体系取样.由图4可知温度对吸附率的影响较小,随着温度升高Cr(VI)的去除率变化不明显,最初的2 h呈迅速吸附阶段,溶液中约60%的Cr(VI)被吸附去除,随后吸附呈缓慢增长阶段.因此吸附温度可以选择25~30℃,此温度也便于生产实践的应用.

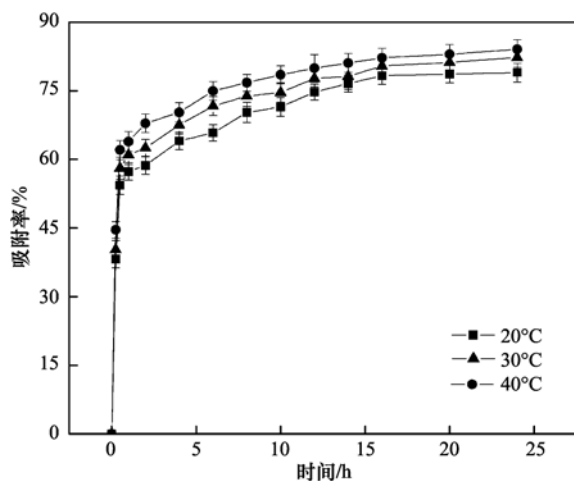


图4 温度对生物吸附Cr(VI)的影响

Fig.4 Effect of temperature on biosorption

2.6 等温吸附模型的模拟

在一定温度下,吸附体系中金属离子的吸附量与溶液中金属离子的平衡浓度之间是一种函数关系,由吸附量和平衡浓度的关系所绘出的曲线即为

吸附等温线,图5为pH为2时的吸附等温线.本实验用Langmuir等温吸附方程和Freundlich等温吸附方程来拟合小白链霉菌对Cr(VI)的吸附过程.

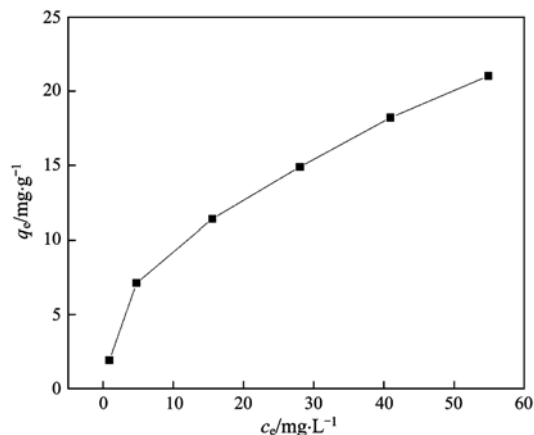


图5 吸附等温线

Fig.5 Biosorption isotherm

Langmuir等温吸附主要是以单层吸附为主,主要发生在生物吸附剂的特异性相似位点,有以下基本假设:①对于一定的吸附质,吸附剂表面含有一定数目的吸附位点;②每个吸附位点只能吸附1个吸附质分子(即意味着是固定的单分子层);③所有吸附位点上的相互作用能都相等(即吸附活化能为一常数,与覆盖度无关);④不同吸附位点上的分子之间的侧向相互作用都等于0. Freundlich吸附等温线假设吸附剂对金属离子的吸附为非均一的多分子层吸附,且被吸附的离子的量随着溶液浓度的增加而增大,是建立在实验基础上的吸附理论.它们的线性方程如下^[14]:

$$\text{Langmuir: } \frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich: } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡时的重金属吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为重金属的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $q_{\max}$ 为Langmuir方程常数,表征理论最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为Langmuir方程与吸附能量有关的常数,表征吸附剂与吸附质的亲和力; K_F 为Freundlich方程吸附平衡常数,表征吸附剂的吸附能力; n 为Freundlich方程吸附平衡常数,代表溶液中被吸附物质的浓度和吸附之间的非线性程度.

用Langmuir等温吸附方程和Freundlich等温吸附方程分别对吸附等温线进行线性拟合,结果见图6、图7,从中可以得到相关参数值,如表2所示.从

R^2 值的大小可以看出,2 个模型都很好模拟了 Cr(VI) 的吸附过程,说明吸附过程中既存在单层吸附同时也存在复杂的多层吸附. Langmuir 等温模型的基本特点可以用一个独立因子或者平衡参数 R_L 来表示. R_L 的值可以用下面的公式来计算:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0}$$

式中, c_0 表示溶液中 Cr(VI) 的最高浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 当 R_L 值在 0~1.0 之间时,说明整个吸附过程是良好的. 本实验中,小白链霉菌吸附重六价铬的 R_L 值为 0.116 3,吸附效果较好,最大理论吸附量为 $23.92\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Freundlich 模型中的常数 K_F 表示菌株的吸附系数, n 和金属离子浓度对吸附的影响相关. 吸附平衡时的 K_F 值和 n 值分别为 2.345 和 1.777 1,吸附能力较好.

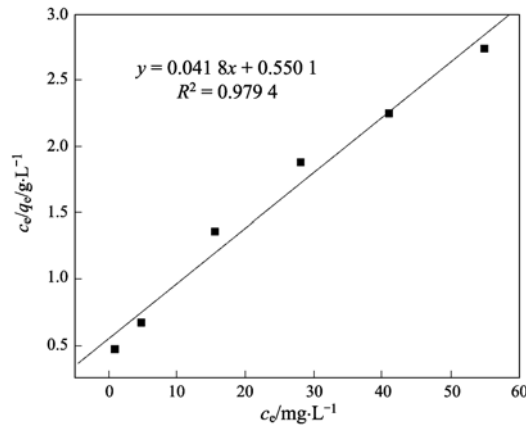


图 6 Langmuir 吸附方程
Fig. 6 Langmuir adsorption isotherm

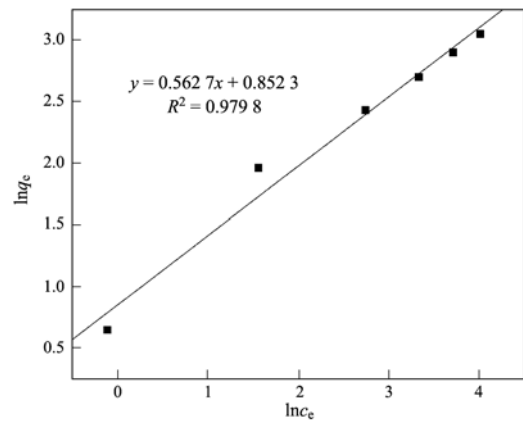


图 7 Freundlich 吸附方程
Fig. 7 Freundlich adsorption isotherm

2.7 红外光谱测试分析结果

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析是鉴定物质

表 2 拟合的相关参数

Table 2 Comparison of adsorption constants					
Langmuir 方程			Freundlich 方程		
$q_{\max}$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
23.92	0.076 0	0.979 4	2.345	1.777 1	0.979 8

官能团的一个重要方法. 官能团的分类、相互作用甚至官能团的空间构型,其相关信息都可以从图谱上得到反映. 对吸附前后的小白链霉菌废菌体进行红外光谱分析,结果如图 8 所示. 从中可知,小白链霉菌废菌体成分复杂,在整个吸收波数范围内几乎所有波峰强度均有所减弱,可见废菌体对 Cr(VI) 有明显的吸收;图 8 中 $3\,295\text{ cm}^{-1}$ 处的强宽峰为缔合羟基 ($-\text{OH}$) 伸缩振动峰,在 $2\,926\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\,858\text{ cm}^{-1}$ 处出现双峰,说明存在 $-\text{CH}_2-$, $1\,658\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为酰胺 I 带,主要是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, $1\,552\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为酰胺 II 带,是 $-\text{NH}$ 弯曲振动和 $-\text{CN}$ 伸缩振动,在 $1\,322\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要是 $-\text{CN}$ 伸缩振动, $1\,063\text{ cm}^{-1}$ 处出现强吸收峰,可能是醇和羧酸基团中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动,或者是酰胺基团中 $-\text{CN}$ 伸缩振动. 吸附 Cr(VI) 之后, $3\,301\text{ cm}^{-1}$ 处的 $-\text{OH}$ 伸缩振动频率降低,而原来 $1\,658\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,063\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰红移至 $1\,664\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,057\text{ cm}^{-1}$ 处,且吸收峰的强度明显降低,这可能是由于菌体吸附过程中通过络合等方式与 Cr(VI) 相互作用,从而降低了官能团的电子云密度,改变了它们的振动频率和振动强度. 因此可以推测 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{CN}$ 等基团在吸附 Cr(VI) 中起着重要的作用.

综上所述,废弃的小白链霉菌对吸附溶液中的 Cr(VI) 而言是一种高效廉价的生物吸附剂,具有一

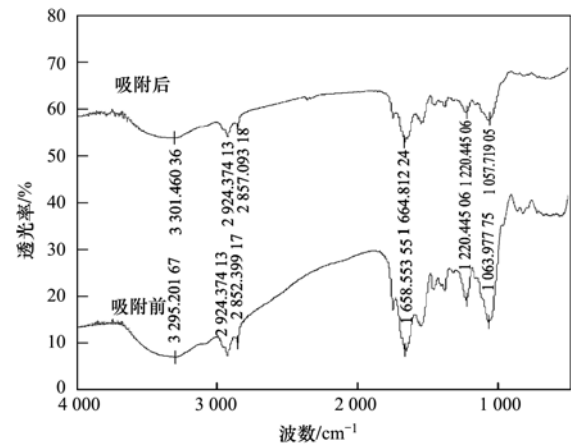


图 8 吸附前、后小白链霉菌红外谱图
Fig. 8 FT-IR spectra of *Streptomyces albulus* PD-1 before and after biosorption

定的潜在应用价值. 下一步研究中, 可对原Cr(VI)废液的生物吸附最适条件进行实验, 除此之外, 还将利用废菌体在其他重金属, 如 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等的生物吸附方面进行扩展性研究.

3 结论

(1) ϵ -PL 发酵生产废菌体小白链霉菌具有吸附Cr(VI)的能力, 影响Cr(VI)吸附的因素有很多. 预处理会改变菌体表面的带电性质和电荷密度, 从而改变菌体细胞结构及对重金属离子的吸附量及吸附效果. 实验结果表明, 用 HCl 预处理菌体后的吸附效果最好, pH 对吸附的影响十分显著, 最佳 pH 为 2. 其他因素如菌体加入量、金属离子的初始浓度、温度、反应时间都会不同程度地影响到吸附效果.

(2) 小白链霉菌对Cr(VI)的吸附行为均符合Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程, 30℃ 条件下的理论最大吸附量 $q_{\max}$ 为 $23.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 红外分析表明, 小白链霉菌表面含有大量基团, 细胞壁上的酰胺基和羟基等基团在吸附Cr(VI)中起着重要的作用.

参考文献:

- [1] Ramos R L, Jacome L A B, Barron J M, *et al.* Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **90**(1): 27-38.
- [2] Uysal M, Ar I. Removal of Cr(VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I: determination of optimum conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(2): 482-491.
- [3] Volwsky B. Advances in biosorption of metals; selection of biomass types [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1994, **14**(4): 291-302.
- [4] Bailey S E, Olinb T J, Bricka R M, *et al.* A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals [J]. *Water Research*, 1999, **33**(11): 2469-2479.
- [5] Selatnia A, Bakhti M Z, Madani A, *et al.* Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass [J]. *Hydrometallurgy*, 2004, **75**(1-4): 11-24.
- [6] Selatnia A, Boukazoula A, Kechid N, *et al.* Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, **19**(2): 127-135.
- [7] Kumar R, Bishnoi N R, Garima, *et al.* Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **135**(3): 202-208.
- [8] 周维芝, 李伟伟, 张玉忠, 等. 深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 胞外多糖对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(1): 200-205.
- [9] Zhang Y, Feng X H, Xu H, *et al.* ϵ -Poly-L-lysine production by immobilized cells of *Kitasatospora* sp. MY 5-36 in repeated fed-batch cultures [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(14): 5523-5527.
- [10] 徐虹, 曹玉娟, 冯小海, 等. 利用聚赖氨酸生产废菌体处理重金属废水的方法 [P]. 中国专利: 201110066247. x, 2011-03-18.
- [11] Grimm A, Zanzi R, Björnbo E, *et al.* Comparison of different types of biomasses for copper biosorption [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(7): 2559-2565.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [13] Gupta S, Babu B V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **150**(2-3): 352-365.
- [14] Uluozlu O D, Sari A, Tuzen M, *et al.* Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (*Parmelina tiliaceae*) biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(8): 2972-2980.

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed ...	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium(VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Prorocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG Ya-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人