

自然水体生物膜对铜铁的吸附特性

刘雨果¹, 潘厚军², 杜进林¹, 罗皓¹, 翟璐¹

摘要: **目的** 以自然水体培育生物膜, 研究了该生物膜对铜铁的吸附特性。 **方法** 采集自然水体培育的生物膜, 对模拟配制的含铜铁的实验用废水进行吸附实验。在吸附过程中分别改变 pH, 反应时间, 温度等因素, 得到最佳的吸附条件, 并在此基础上进行吸附等温线和动力学研究。 **结果** 生物膜对铜铁的吸附量分别随 pH、温度的升高表现出先增加后降低。随着吸附时间的延长, 在早期生物膜与金属离子的反应速率较快, 之后趋于平稳。吸附实验开始前 30 分钟内, pH=5~6, 温度 25~45℃, 为吸附的最佳条件。Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温式均能准确表达生物膜对 Fe²⁺和 Cu²⁺的吸附过程, 但 Langmuir 模型表现出更好的拟合度。吸附动力学符合准二级动力学方程, 相关系数分别为 $R^2_{Fe}=0.9996$, $R^2_{Cu}=0.9953$ 。 **结论** 在最适反应条件下, 生物膜对铜铁有较高的去除率, 并且对铁的吸附量高于铜。

关键词: 生物膜; 重金属; 吸附等温线; 吸附动力学

中图分类号: 703.3

文献标志码: A

文章编号:

Adsorption characteristics of Fe²⁺ and Cu²⁺ by biofilms in natural water
LIU Yu-guo, PAN Hou-jun, DU Jin-lin, LUO Hao, ZHAI Lu
School of Public Health, Guangdong Medical College, Dongguan, Guangdong 523000, China

Abstract: **Objective** To study the adsorption characteristics of Cu²⁺ and Fe²⁺ by biofilms in natural water. **Methods** The biofilm was cultured in natural water as the adsorbent for the removal of Fe²⁺ and Cu²⁺ in the water prepared by simulating the waste water containing Fe²⁺ and Cu²⁺ from laboratory. The optimal reaction conditions were accessed by changing pH, reaction time, temperature and so on. And on this basis, the adsorption isotherm and kinetics were studied. **Results** With the rise of pH and temperature, the biosorption capacity of the biofilm increased first and then decreased. With the extension of the contact time, the reaction rate of the biofilm with Fe²⁺ and Cu²⁺ speeded first and tended to be stable then. The optimal reaction conditions were pH=5~6, temperature between 25~45°C and reaction time within 30 minutes. Both Langmuir and Freundlich model could accurately express the biosorption process of the biofilm for Fe²⁺ and Cu²⁺, and the Langmuir equation fitted better. The adsorption kinetics conformed to the quasi-second-order kinetic model, and the correlation coefficients were $R^2_{Fe}=0.9996$, $R^2_{Cu}=0.9953$.

Conclusions In the optimal reaction conditions, biofilm has efficient removal rate for Fe²⁺ and Cu²⁺. Its adsorption capacity for Fe²⁺ is greater.

Key words: Biofilm; Heavy metal; Adsorption isotherm; Adsorption kinetics

基金项目: 湛江市科技攻关计划项目(2013B01248); 广东医学院面上项目(No.M2011008); 广东省鱼病防治专项资金 鳃鱼寄生性虫害生态防控技术研究与应用示范

作者单位: 1 广东医学院公共卫生学院(广东 东莞 523000); 2 中国水产科学研究院珠江水产研究所(广东 广州 510380)

作者简介: 刘雨果 (1983-), 女, 实验师, 主要从事预防医学研究。E-mail: yuguo0601@163.com 伴随着社会发展, 越来越多的工业废水排放到自然环境中。重金属是水环境中的一类重要污染物, 毒性极强的重金属正威胁着生态环境和人类健康。生物膜对水中的重金属具有明显的富集或吸附作用, 影响着水环境中重金属的迁移、转化。生物膜吸附法具有处理成本低、去除效率高等优点, 而且相比传统去除重金属的方法更具有生态效益, 受到国内外学者的广泛关注^[1-4]。

本文利用载玻片为人工基质在自然水体中培养生物膜, 研究了生物吸附剂处理废水中铜铁的吸附过程, 以及 pH, 反应时间, 温度等因素对吸附过程的影响。本研究从生物与环境的角度出发, 对深入了解生物膜吸附机理、探讨金属与生物吸附剂之间的反应动力学和热力学, 提出更适宜的数学模型具有重要意义。同时也为生物吸附法运用于处理工业重金属废水提供了理论依据。

1 材料与方 法

1.1 生物膜的 培养与制备 参照前期对生物膜生长特性的研究方法^[5]。用载玻片作为人工基质, 在东江东莞石龙段中培养生物膜。载玻片经 70%乙醇浸泡, 清洗、干燥等处理后固定于玻载生物膜培养装置上, 将装置放在水面下约 30cm 水深处。玻载生物膜培养装置在水面下保持水平, 与周围水环境处在相同状态。培养两周后, 将培养装置浸没在装有原水域水的玻璃容器中, 转移至实验室进行吸附实验。

1.2 铜铁标准溶液的 配置 试验中使用含铜铁的工业废水均为人工模拟的金属配水。于分析天平上分别称取硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 4.9643g 和硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 3.8023g, 蒸馏水溶解后, 移入 1000ml 容量瓶中定容摇匀, 配制成浓度均为 1 g / L 的 Fe(II)和 Cu^{2+} 两种储备液。逐级稀释后配制成浓度梯度为 0~200mg / L 的铜铁实验用废水, 同时用 HNO_3 和 NaOH 调节其初始 pH 值。

1.3 吸附实验 分别取 20mg / L 的铜铁实验用废水 50ml 于 150ml 三角瓶中, 调节溶液 pH 值为 5, 每瓶各放 2 片已培养带有生物膜的玻片, 于 25℃、130r / min 条件下振荡 4h。将吸附液离心过滤, 原子吸收光谱仪分别测定吸附液中铁铜的浓度。

1.3.1 影响因素实验 改变溶液 pH 值、反应时间和温度等条件因素, 分别进行吸附实验。在 pH 影响吸附试验中, pH 范围设为 2~8。温度影响研究中, 吸附温度控制在 0~50℃。时间影响研究中, 反应时间设为 0~100min。

1.3.2 吸附等温线实验 分别取不同浓度 (0~200mg / L) 的铜铁实验用废水 50ml 于 150ml 三角瓶中, 在最适 pH 和吸附平衡时间下, 操作步骤同 1.3。根据吸附前后溶液中铜铁浓度变化计算其吸附量和去除率。具体计算公式如下:

$$q = \text{Error!} \quad (1)$$

$$\text{去除率} (\%) = \text{Error!} \quad (2)$$

将测得数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式拟合。分别表达为:

$$q = \text{Error!} \quad (3)$$

$$q = K_f c^{1/n} \quad (4)$$

上式中: q 和 q_0 分别为金属离子的平衡吸附量和最大吸附量 (mg / g); c_0 和 c_e 分别为金属离子的吸附初始浓度和吸附平衡浓度; W 为生物膜质量; V 为吸附液体积; K_f 为 Freundlich 特征常数, 它反映吸附容量和吸附强度, K_f 值越大, 吸附容量越强, 反之越小越弱; K_a 为 Langmuir 平衡常数。

1.3.3 吸附动力学实验 分别取 20mg / L 的铜铁实验用废水 50ml 于 150ml 三角瓶中, 按一定的时间间隔取样, 其余测定步骤同 1.3。将测得数据带入准二级动力学方程的线性表达式, 用非线性最小二乘法对数据进行拟合分析。准二级动力学模型的具体形式如下:

$$\text{Error!} = \text{Error!} + \text{Error!} \quad (5)$$

其中 q_e 、 q_t 分别是吸附平衡和任意时间 t 时生物膜吸附金属离子的质量 (mg/g)， k 为吸附速率常数 ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$) [6]。

1.4 数据分析 每个实验均设立空白对照组，并且所有实验均设两个平行对照样，数据用 3 次重复的平均值和标准差表示，使用 SPSS16.0 软件进行数据处理。拟合处理用 Microcal Origin 6.0 软件进行。

2 结果

2.1 吸附过程影响因素分析 见图 1-3，生物膜对铜铁的吸附量随着 pH 值升高表现出先增加后降低，pH 值为 6 时达到两种金属离子的最大吸附量，分别为 2.76、2.9 (mg/g)。随后 pH 值增大吸附量略有下降的趋势。随着温度从 15 $^{\circ}\text{C}$ 逐渐提升，生物膜对两种金属离子的吸附能力逐渐增大，铜的吸附量最大值出现在 35 $^{\circ}\text{C}$ ，铁的吸附量最大值出现在 45 $^{\circ}\text{C}$ 。在起初的 30min 内，生物膜与金属离子的反应速率较快，铜铁的去除率分别为 89.3%、78.4%。在 40min 后，去除率逐渐趋于平缓，最后在 60min 以后达到一个平稳值。

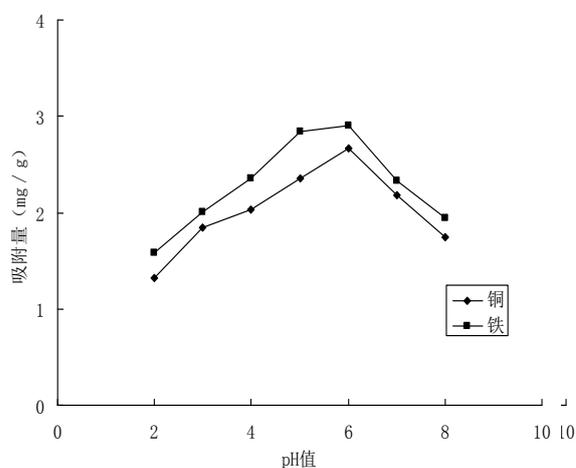


图 1 pH 对 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附的影响

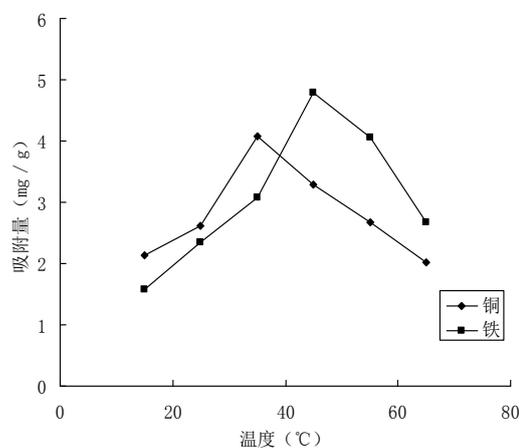


图 2 温度对 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附的影响

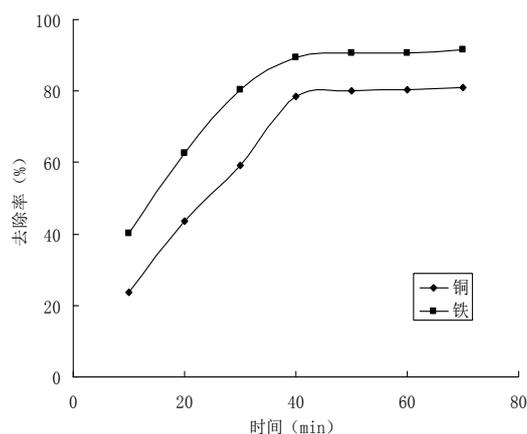


图 3 时间对 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 去除率的影响

2.2 静态吸附等温线研究 铜铁的吸附等温线分别见图 4, 5，当吸附液中铜铁的浓度较小时，吸附量迅速增加，随着吸附液中铜铁的平衡浓度增大而增大，后趋于平稳，最终达到饱和吸附。两种模型的相关系数值如表 1 所示。通过比较 R^2 可得，生物膜对铜铁的吸附过

程更符合 Langmuir 模型，并且生物膜对铁铜的理论最大吸附量 q_0 分别为：6.351、4.790 (mg / g)。

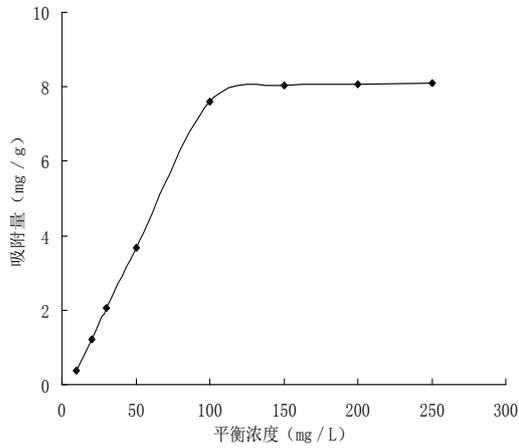


图 4 生物膜对 Cu^{2+} 的吸附等温线

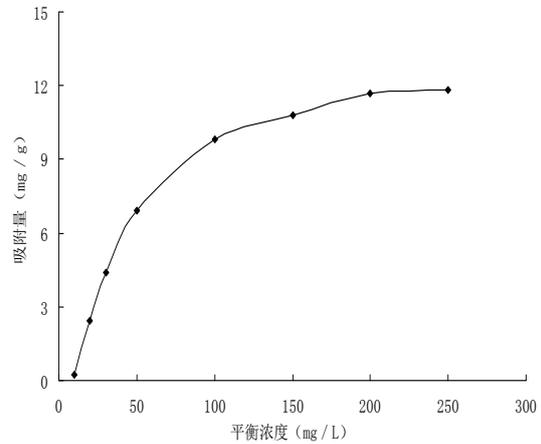


图 5 生物膜对 Fe^{2+} 的吸附等温线

表 1 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附等温模型拟合参数

金属离子	Freundlich			Langmuir		
	K_f	$1/n$	R^2	K_a	q_0	R^2
铁	1.378	0.523	0.947	1.043	6.351	0.998
铜	1.039	0.492	0.923	0.726	4.790	0.995

2.3 静态吸附动力学研究 将吸附动力学实验测得的数据代入式 (5) 中进行拟合，通过 t/q_t 对 t 作图，见图 6, 7。结果表明，准二级动力学方程对铜铁在生物膜上的吸附拟合程度较好，相关系数 R^2_{Cu} 和 R^2_{Fe} 分别为 0.9996, 0.9953。

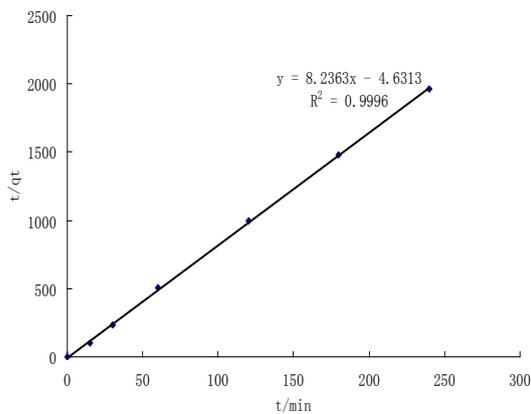


图 6 生物膜对 Cu^{2+} 吸附的二级速率方程

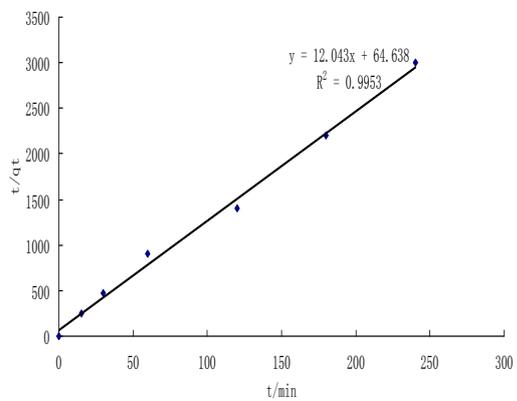


图 7 生物膜对 Fe^{2+} 吸附的二级速率方程

3 讨论

两种吸附等温模型都能准确表达生物膜对铜铁的吸附过程,但在反应浓度范围内,Langmuir 模型表现出更好的拟合度。这表明该吸附过程以单层吸附为主,是均匀的表面吸附过程^[7]。生物膜对废水中铜铁准二级动力学方程能很好的拟合生物膜对两种重金属的吸附过程,吸附过程愈快,二级吸附速率常数 K 值越大,通过比较 K 值得出生物膜对废水中铜铁的吸附量大小顺序是 $Fe > Cu$ 。

pH 影响溶液中重金属离子的形态以及吸附剂表面吸附点位。研究表明^[8-9], pH 较低时重金属离子与氢离子产生竞争吸附,造成生物膜对重金属离子的吸附量较低。随着 pH 值升高,吸附剂表面的酸性官能团离解后带负电荷,可与带正电荷的金属离子通过静电力结合。当 pH 大于某一值时,重金属离子以不溶性的氢氧化物形式存在,降低了吸附剂的吸附能力。这与本实验结果相似,因此在设定的实验条件下,生物膜吸附两种离子的最佳 pH 范围为 5~6。

吸附量先随时间增加后趋于平稳,推测在吸附开始的阶段,吸附剂表面有大量可被金属离子利用的活性吸附位点,经过一段时间的吸附后,剩余表面活性位点由于固体表面和液相之间溶质分子间的斥力很难被占据,因此去除率缓慢上升,直至吸附达到饱和状态。Ancion 等^[10]研究表明,生物膜最初几天内富集重金属速率很大,但在第 7-14d 达到平衡。Sari 等^[11]的研究结果表明,生物体对重金属的吸附存在快速和慢速吸附两个阶段。本实验中在设定的条件下,可将 60min 设为最佳吸附时间。

温度对于生物膜吸附重金属离子有一定的影响,温度升高会影响吸附剂表面基团的活性。研究表明^[12-13],较高温度时,吸附剂表面成分中化学键的破裂导致吸附位点增多,吸附容量增大。当温度升高到一定值,吸附将趋于平衡,进一步升高温度将使解吸速率大于吸附速率,表现为吸附量随温度的升高而下降。王家强^[14]研究了在 25~45℃ 时生物膜对铜的吸附容量随温度升高而增大。结合本实验,可将 15~45℃ 设为生物膜对铜铁的适宜吸附温度范围。

[参 考 文 献]

- [1] Wang J L, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. *Biotechnology Advances*,2009,27(2):195-226
- [2] Milfersted K, Pons M N, Morgenroth E. Analyzing characteristic length scales in biofilm structures [J]. *Biotechnology Advances*,2009,102(2):368-379
- [3] 周律,李哥,李涛,等. 污水生物处理中生物膜传质特性的研究进展[J].*环境科报*,2011,8(31):1580-1586
- [4] 王建龙,陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J].*环境科报*,2011,8(31):1580-1586
- [5] 刘雨果,潘厚军,罗皓,等. 东江东莞段水体中生物膜生长特性的研究[J].*实用预防医学*,2013,3(20):257-259
- [6] Holan Y S, Mckay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*,1999,34(5):451-465
- [7] 黄孢原毛平革菌对 Pb 的生物吸附特性及吸附机理[J].*环境科学研究*,2010,6(23):1580-1586

- [8] King P, Rakesh N, Lahari B S ,etal. Biosorption of zinc onto *Syzygium cumini* L : equilibrium and kinetic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2008,144(2):181-187
- [9] Fan T, Liu Y, Feng B, et al. Biosorption of cadmium(II), zinc(II)and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermo dynamics[J]. J Hazard Mater,2008,160(2-3):655-661
- [10] Ancion P Y, Lear G, Lewis G D. Three common metal contaminants of urban runoff (Zn, Cu & Pb) accumulate in freshwater biofilm and modify embedded bacterial communities[J]. Environl Pollut, 2010, 158:2738-2745
- [11] SariA, TuzenM. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus biomass[J]. J Hazard Mater, 2009,164(2-3): 1004-1011
- [12] Nadeem R, Hanif M A, Shaheen F, etal. Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption[J]. J Hazard Mater, 2008,150(2):335-342
- [13] 王冠平, 谢曙光, 施汉昌, 等. 预处理生物滤池挂膜的影响因素[J].中国给水排水,2003,19:41-43
- [14] 王家强. 生物吸附法去除重金属的研究[D].湖南大学,2010:89-91