

沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的等温吸附特征

颜昌宙^{1,2}, 曾阿妍³, 金相灿^{1*}, 王圣瑞¹, 许秋瑾¹, 赵景柱²

(1. 中国环境科学研究院湖泊生态环境创新基地, 北京 100012; 2. 中国科学院生态环境研究中心系统生态重点实验室, 北京 100085; 3. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130023)

摘要: 研究了沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的吸附等温线, 分别采用了线性和非线性 2 种方法拟合吸附等温线, 并比较分析 2 种方法的拟合效果和适用性. 结果表明: ①在采用等温吸附模型比较和评价不同生物吸附剂的性能时, 不能仅仅根据 R^2 和 χ^2 的大小进行拟合方程的适用性比较. 为了获得更为真实可靠的拟合结果, 在实践中可以利用线性和非线性方法分别进行拟合, 而每一种拟合方法也要同时采用多种模型, 在对多个拟合结果比较的基础上选择更符合实验数据的吸附模型; ②在本实验中, 沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附 Cu^{2+} 的行为更符合 Langmuir 模型, 而 Freundlich 模型特别是其线性表达式的计算值与实验数据的误差较大; ③沉水植物中粗纤维素占干物质的比重是影响其吸附容量的重要因素之一, 其细胞壁上多糖的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 可能是吸附的活性中心; ④根据 Langmuir 模型线性拟合参数 q_m , 轮叶黑藻、穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的最大吸附量分别为 21.55 mg/g 和 10.80 mg/g, 其吸附 Cu^{2+} 的最大活性比表面积分别为 3.23 m²/g 和 1.62 m²/g.

关键词: 沉水植物; 生物吸附; Cu^{2+} ; 吸附等温

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1068-05

Equilibrium Sorption Isotherm for Cu^{2+} onto *Hydrilla verticillata* Royle and *Myriophyllum spicatum*

YAN Chang-zhou^{1,2}, ZENG A-yan³, JIN Xiang-can¹, WANG Sheng-rui¹, XU Qiu-jin¹, ZHAO Jing-zhu²

(1. Research Center of Lake Eco-Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Key Laboratory of System Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: Equilibrium sorption isotherms for Cu^{2+} onto *Hydrilla verticillata* Royle and *Myriophyllum spicatum* were studied. Both methods of linear and non-linear fitting were applied to describe the sorption isotherms, and their applicability were analyzed and compared. The results were: ①The applicability of simulated equation can't be compared only by R^2 and χ^2 when equilibrium sorption model was used to quantify and contrast the performance of different biosorbents. Both methods of linear and non-linear fitting can be applied in different fitting equations to describe the equilibrium sorption isotherms respectively in order to obtain the actual and credible fitting results, and the fitting equation best accorded with experimental data can be selected; ②In this experiment, the Langmuir model is more suitable to describe the sorption isotherm of Cu^{2+} biosorption by *H. verticillata* and *M. spicatum*, and there is greater difference between the experimental data and the calculated value of Freundlich model, especially for the linear form of Freundlich model; ③The content of crude cellulose in dry matter is one of the main factor affecting the biosorption capacity of a submerged aquatic plant, and $-\text{OH}$ and $-\text{CONH}_2$ groups of polysaccharides on cell wall maybe are active center of biosorption; ④According to the coefficients q_m of the linear form of Langmuir model, the maximum sorption capacity of Cu^{2+} was found to be 21.55 mg/g and 10.80 mg/g for *H. verticillata* and *M. spicatum*, respectively. The maximum specific surface area for *H. verticillata* for binding Cu^{2+} was 3.23 m²/g, and it was 1.62 m²/g for *M. spicatum*.

Key words: submerged aquatic plants; biosorption; Cu^{2+} ; sorption isotherm

生物吸附法是一种新兴的重金属废水处理技术, 它利用廉价的生物材料对重金属进行吸附, 尤其适宜低浓度重金属废水的处理^[1~3], 并且具有吸附量高, 吸附速度快等优点. 可以用作吸附剂的生物材料有很多^[2], 如海藻、酵母、细菌、霉菌、植物材料等都可以作为吸附剂. 近年来植物材料作为一种有竞争力的、潜在的生物吸附剂开始受到关注^[3~5]. 国外的一些学者对光叶眼子菜(*Potamogeton lucens*)、

Salvinia herzogii、凤眼莲(*Eichhornia crassipes*)、*Myriophyllum brasiliensis*、穗花狐尾藻

收稿日期: 2005-07-17; 修订日期: 2005-09-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412307); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KZCX3-SW-423); 国家自然科学基金杰出青年基金项目(70325002)

作者简介: 颜昌宙(1969~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为湖泊生态学及重金属环境化学行为, E-mail: yancz@craes.org.cn

* 通讯联系人

(*Myriophyllum spicatum*)、金鱼藻(*Ceratophyllum demersum*)等水生植物去除重金属的吸附容量和特征参数进行了实验研究^[4,6,7]. Wang 等^[6]研究了 pH 值对穗花狐尾藻吸附重金属的影响, Schneider 等^[8]对植物材料吸附重金属的机理是交换吸附还是表面沉淀作用进行了探讨. 但以往这方面的研究主要针对非活性的植物材料, 而针对活体沉水植物对重金属生物吸附行为的研究报道较少.

本实验主要研究沉水植物轮叶黑藻(*Hydrilla verticillata* Royle) 和穗花狐尾藻(*Myriophyllum spicatum*) 对 Cu^{2+} 生物吸附过程中的等温吸附特征. 笔者采用了线性和非线性 2 种拟合方法, 以确定其平衡吸附的等温曲线和参数, 并比较其拟合效果.

1 材料与方法

1.1 材料的制备

沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻均取自太湖, 实验前在温室中培养 2 周后, 截取新鲜健康形态较一致的顶枝, 用 3% 的盐酸溶液浸洗后再用蒸馏水冲洗, 晾干植物表面水分后备用. 将分析纯硫酸铜溶液配置成浓度为 100mg/L 的储备液置于 1 000mL 容量瓶中(25℃) 备用.

1.2 吸附实验方法

取 150mL 初始 Cu^{2+} 浓度分别为 1, 2, 4, 10, 20, 30, 60mg/L 的溶液于一系列的 250mL 锥形瓶中, 用 0.1mol/L H_2SO_4 溶液调 pH= 5~ 6, 最后加入 1.5g 轮叶黑藻(鲜重), 在实验过程中不再调节 pH 值. 将反应器(250mL 锥形瓶) 放在摇床中振荡(200r/min, 25℃±1℃). 由于沉水植物对重金属离子的吸附速度较快, 一般在 20min 内即可达到吸附平衡^[9,10], 因此本实验选定吸附时间为 120min. 停止振荡后, 将锥形瓶内溶液过滤, 使植物从溶液中分离. 用瑞利 WFX-210 型原子吸收分光光度仪测定滤液中 Cu^{2+} 浓度. 实验设置 3 个平行. 同时进行一系列未加植物材料的对照控制实验, 以检测玻璃容器的器壁是否存在 Cu^{2+} 的吸附和水解沉淀. 对照实验结果表明, 实验容器(锥形瓶) 的器壁没有吸附 Cu^{2+} , 也没有产生水解沉淀现象.

穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的吸附实验过程同上. 实验也设置 3 个平行.

1.3 数据处理

实验结果均用平均值表示, 标准误差< 5%.

沉水植物样品对 Cu^{2+} 的单位吸附量的计算方法为:

$$q_t = (c_0 - c_t) V / W, \quad q_e = (c_0 - c_e) V / W$$

式中, q_t , q_e 为时间 t 和吸附平衡时沉水植物(轮叶黑藻和穗花狐尾藻) 对 Cu^{2+} 的单位吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 为溶液初始 Cu^{2+} 浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_t , c_e 为时间 t 和吸附平衡时溶液中的 Cu^{2+} 浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); W 为植物样品的干重(g).

2 结果与讨论

2.1 吸附模型

评价吸附剂吸附能力最好的方法是将整个吸附过程用吸附等温线来描述. 为了研究沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的最大吸附量和吸附等温曲线, 采用 2 种最常用的吸附等温式 Langmuir 和 Freundlich 模型来拟合吸附过程.

(1) Langmuir 模型 Langmuir 模型是根据气固二相间的单分子层吸附的假设而推导得出的^[2,11], 可适用于短时间的单组分重金属的生物吸附. 其方程表达式如(1)式:

$$q_e = \frac{q_m k_a c_e}{1 + k_a c_e} \quad (1)$$

(1) 式可写成以下线性表达式如式(2):

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_a q_m} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (2)$$

式中, q_m 是最大吸附量, k_a 是吸附平衡常数. 以 c_e/q_e 对 c_e 做图, 运用最小二乘法进行线性拟合, 根据斜率和截距可求出吸附参数 q_m 和 k_a .

(2) Freundlich 模型 Freundlich 方程是一个半经验方程, 可以用于各种非理想条件下的表面吸附以及多分子层吸附^[11]. Freundlich 方程表达式如(3)式:

$$q_e = k_F c_e^n \quad (3)$$

等式两边分别求对数可得其线性表达式如(4)式:

$$\lg q_e = \lg k_F + n \lg c_e \quad (4)$$

式中, k_F 和 n 是常数. 同样可以根据斜率和截距求出吸附参数 n 和 k_F .

2.2 拟合结果分析

分别采用式(2)、(4)对轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附 Cu^{2+} 的等温曲线进行线性拟合, 结果见表 1. 同时, 采用式(1)和(3)对其进行非线性拟合, 结果见表 2.

如表 1 和表 2 所示, 无论采用线性还是非线性

表 1 沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 模型的线性拟合参数

Table 1 Parameters of Langmuir and Freundlich models by linear fitting for Cu^{2+} sorption onto submerged plants (*H. verticillata* and *M. spicatum*)

公式	吸附参数	沉水植物	
		轮叶黑藻	穗花狐尾藻
式(2)	q_m	21.551 7	10.799 1
	k_a	0.505 4	0.554 1
	R^2	0.999 4	0.998 9
式(4)	n	0.457 3	0.430 1
	k_F	5.242 0	2.862 9
	R^2	0.933 7	0.859 5

拟合, 根据 R^2 和 x^2 值, 轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的吸附既符合 Langmuir 模型($R^2 \geq 0.972$), 也符合 Freundlich 模型($R^2 \geq 0.838$), 但相对而言沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附 Cu^{2+} 的行为更符合 Langmuir 模型. 为了比较不同模型线性和非线性拟合的效果, 笔者利用实验测得的数据与 2 种拟合方法重新计算获得的数据, 对线性和非线性拟合的 Langmuir、Freundlich 吸附等温线与实测数据进行了比较(见图 1). 由图 1 可见: ①计算的 Langmuir 吸附等温线与实测数据较为吻合, 而计算的 Freundlich 吸附等温线与实验数据的误差较大; ②就 Langmuir 模型而言, 非线性拟合与线性拟合的吸附等温线非常接近, 并且在平衡质量浓度较低时, 线

性拟合较非线性拟合更符合客观实际; 而对 Freundlich 模型而言, 非线性拟合的吸附等温线较线性拟合的吸附等温线更符合客观实际. 造成这一现象的原因是等温吸附模型的线性变换会导致数据点对拟合效果贡献的改变. 当然, 非线性拟合本身也是按照一定的非线性规律进行拟合, 与实验数据本身必然存在一定的差距, 而这种差距有时是不可避免的. 因此, 为了获得更为真实可靠的拟合结果, 在实践中可以利用线性和非线性方法分别进行拟合, 而每一种拟合方法也要同时采用多种模型进行比较, 并根据吸附反应本身的特点进行综合判断, 然后选择合适的吸附模型.

表 2 沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 模型的非线性拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich models by nonlinear fitting for Cu^{2+} sorption onto submerged plants (*H. verticillata* and *M. spicatum*)

公式	吸附参数	沉水植物	
		轮叶黑藻	穗花狐尾藻
式(1)	q_m	21.765 52 ± 0.573 08	10.588 95 ± 0.537 66
	k_a	0.452 33 ± 0.051 45	0.731 07 ± 0.165 27
	x^2	0.419 26	0.557 65
	R^2	0.994 8	0.972 01
式(3)	n	0.297 74 ± 0.059 92	0.265 89 ± 0.067 26
	k_F	7.466 64 ± 1.377 87	4.159 32 ± 0.863 35
	x^2	8.140 15	3.233 08
	R^2	0.899 08	0.837 75

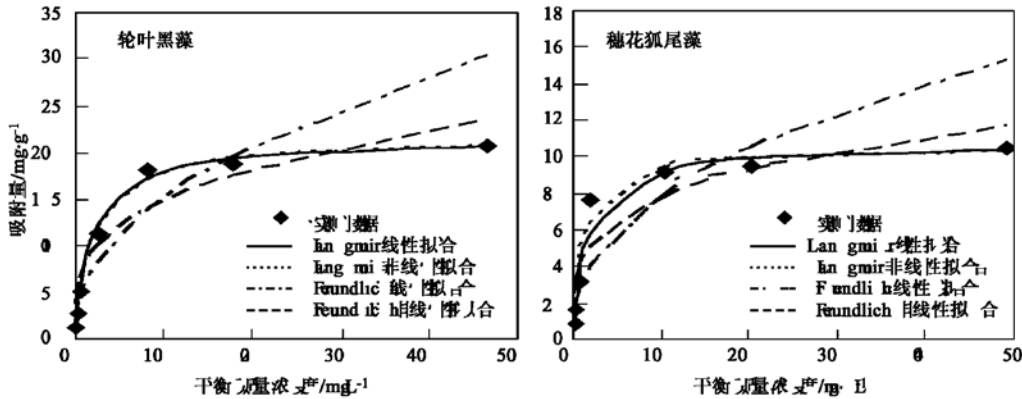


图 1 线性和非线性拟合的 Langmuir、Freundlich 吸附等温线与实测数据的比较

Fig. 1 Comparison between experimental data and the Langmuir, Freundlich sorption isotherms simulated by both methods of linear and nonlinear fitting

2.3 轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的等温吸附特征

沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的吸附等温曲线见图 2. 如图 2 所示, 等温曲线在开始阶段有较大的斜率, 表明沉水植物对 Cu^{2+} 有较强的吸

附亲和能力, 并且在相同的实验条件下, 轮叶黑藻对 Cu^{2+} 的吸附容量大于穗花狐尾藻的吸附容量. 根据 Langmuir 模型可知, q_m 表示吸附材料对重金属的吸附容量, q_m 值越大, 吸附容量越大. k_a 为亲和力常数, k_a 值越大, 吸附亲和力越大. 比较轮叶黑藻和

穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 吸附的 q_m 值,可以发现轮叶黑藻与穗花狐尾藻的 q_m 值明显不同(前者约为后者的 2 倍),这说明不同沉水植物的生物吸附容量不一样.产生这一现象的原因可能与不同沉水植物的化学组成及其与重金属相互作用机理有关.研究表明^[6, 11, 12],生物材料能通过多种途径将重金属吸附在其细胞的表面,重金属能与生物材料细胞表面的负电荷反应点结合而吸附,通过与细胞壁上的多糖进行离子交换相结合.吸附效率取决于细胞壁上多糖的种类和电荷^[13].Wang 等^[6]的研究结果表明,死亡后的水生植物,吸附能力依然存在,如穗花狐尾藻(*M. spicatum*)对 Cu^{2+} 的吸附容量为 12.9mg/g (干重),这表明水生植物的这种吸附作用与细胞的生理活动无关.活体水生植物和死亡水生植物(*M. spicatum*)的吸附容量基本相同,并且可在较短时间内达到吸附平衡,说明本实验中沉水植物对重金属离子的去除主要是通过吸附过程来实现的,与生理代谢活动无关.Kapoor 等^[14]通过化学修改 *Aspergillus niger* 吸附 Pb, Cd 和 Cu 研究细胞壁上羧基、氨基和磷酸基所起的作用,结果表明,在吸附过程中,羧基和氨基起重要作用,磷酸基和脂类作用很小.因此,沉水植物细胞壁上的多糖与金属离子的

结合也可能主要是通过多糖的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 与金属离子进行络合作用的.表 3 列出了沉水植物轮叶黑藻与穗花狐尾藻的化学组成.由表 3 可见,轮叶黑藻的粗纤维素占干物质的比重是穗花狐尾藻的 2 倍多,而粗纤维素主要由多糖构成,因此这可初步用来解释轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附容量的差异.然而,有关沉水植物生物吸附机理的解释仍需更进一步的详细研究.

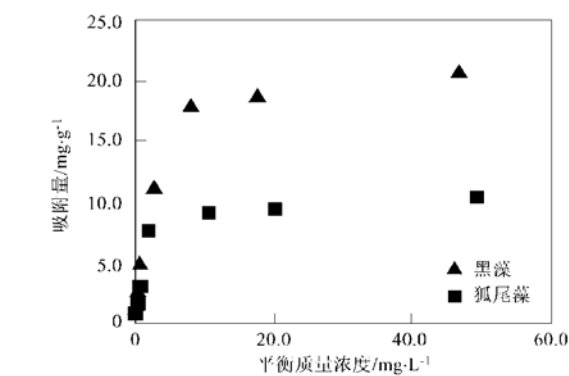


图 2 沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的吸附等温曲线
Fig. 2 Sorption isotherms of Cu^{2+} onto *H. verticillata* and *M. spicatum*

表 3 轮叶黑藻与穗花狐尾藻化学组成成分的比较/%

Table 3 Comparison of chemical components of *H. verticillata* and *M. spicatum*/%

沉水植物类型	水分	干物质	占干物质					资料来源
			粗蛋白质	粗脂肪	灰分	粗纤维素	无氮浸出物	
轮叶黑藻	91.49	8.51	23.97	2.00	18.45	29.26	26.32	[15]
穗花狐尾藻	85.89	14.11	24.73	4.32	15.12	11.06	44.72	

pH 值是影响重金属生物吸附的主要因素之一^[6].在本实验中,溶液的 pH 值在 5~ 6 间,铜的氢氧化物可忽略不计^[3, 9],因此本次实验重金属 Cu 的去除实质上只能通过吸附作用来实现.

前述的吸附模型拟合结果表明,沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附 Cu^{2+} 的行为更符合 Langmuir 模型,这说明其吸附可能是单分子层的^[9, 10].这种单分子层吸附特性可以用来计算沉水植物吸附重金属离子的活性比表面积 S (the specific surface area),其计算公式如(5)式^[5, 9]:

$$S = \frac{q_m N A}{M} \quad (5)$$

式中, S 为在某种条件下对某种离子的活性比表面积($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); q_m 为单分子层吸附的最大吸附容量($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); N 是 Avagadro 常数(6.02×10^{23}); A 是金

属离子的横截面积(m^2); $A_{\text{Cu}} = 1.58 \text{ \AA}^2$; M 是原子量, $M_{\text{Cu}} = 63.5$.

根据 Langmuir 模型线性拟合参数,轮叶黑藻、穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的最大吸附量分别为 $21.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计).经计算,轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附 Cu^{2+} 的最大活性比表面积分别为 $3.23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (以干重计).以上计算的穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的最大吸附量及活性比表面积与前人的计算结果基本上是一致的(见表 4).

3 结论

(1) 在采用等温吸附模型评价重金属的生物吸附行为时,不能仅仅根据 R^2 和 x^2 的大小进行拟合方程的适用性比较.为了获得更为真实可靠的拟合

结果,在实践中可以利用线性和非线性方法分别进行拟合,而每一种拟合方法也要同时采用多种模型,在对多个拟合结果比较的基础上选择更符合实验数据的吸附模型。

表 4 不同水生植物对 Cu^{2+} 的最大吸附量
及活性比表面积的比较

Table 4 Comparison of the maximum copper(II) sorption capacity
and the specific surface area of various aquatic plants

生物吸附材料	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$S/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	参考文献
穗花狐尾藻	10.37	1.56	[9]
穗花狐尾藻	10.80	1.62	本研究
穗花狐尾藻	12.9		[6]
金鱼藻	6.17		[10]
光叶眼子菜	40.8		[7]
凤眼莲	23.1		[7]
轮叶黑藻	21.55	3.23	本研究

(2) 在本实验中,沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻吸附 Cu^{2+} 的行为更符合 Langmuir 模型,而 Freundlich 模型特别是线性表达式的计算值与实验数据的误差较大。

(3) 沉水植物中粗纤维素占干物质的比重是影响其吸附容量的重要因素之一,其细胞壁上的多糖与金属离子的结合可能主要是通过多糖的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 与金属离子进行络合作用的。

(4) 根据 Langmuir 模型线性拟合参数,轮叶黑藻、穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的最大吸附量分别为 21.55 mg/g 和 10.80mg/g,其吸附 Cu^{2+} 的最大活性比表面积分别为 $3.23\text{m}^2/\text{g}$ 和 $1.62\text{m}^2/\text{g}$ 。

参考文献:

- [1] 王文华,冯咏梅,常秀莲,等.玉米芯对废水中铅的吸附研究[J].水处理技术,2004,30(2):95~98.
- [2] 刘刚,李清彪.重金属生物吸附的基础和过程研究[J].水处理技术,2002,28(1):17~22.
- [3] Wang X S, Qin Y. Equilibrium sorption isotherms for Cu^{2+} on rice bran [J]. Process Biochem., 2005, 40(2): 677~680.
- [4] Schneider I A H, Rubio J, Smith R W. Effect of some mining chemicals on biosorption of Cu (II) by the non living biomass of the freshwater macrophyte *Potamogeton lucens* [J]. Mineral Engineering, 1999, 12: 255~260.
- [5] Ho Y S, Huang C T, Huang H W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern [J]. Process Biochem., 2002, 37: 1421~1430.
- [6] Wang T C, Weissman J C, Ramesh G, et al. Parameters for removal of toxic heavy metals by water milfoil (*Myriophyllum spicatum*) [J]. Bull Environ. Contam. Toxicol., 1996, 57: 779~786.
- [7] Schneider I A H, Rubio J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes [J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 2213~2217.
- [8] Schneider I A H, Rubio J, Smith R W. Biosorption of heavy metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation [J]. International Journal of Mineral Process, 2001, 62: 111~120.
- [9] Keskinan O, Goksu M Z L, Yuceer A, et al. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*) [J]. Process Biochem., 2003, 39 (2): 179~183.
- [10] Keskinan O, Goksu M Z L, Basibuyuk M, et al. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*) [J]. Biores. Technol., 2004, 92 (2): 197~200.
- [11] Davis T A, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae [J]. Water Research, 2003, 37: 4311~4330.
- [12] Veglio F, Beolchini F. Removal of heavy metal ions by biosorption: a review [J]. Hydrometallurgy, 1997, 44: 301~316.
- [13] 赵玲,尹平河,齐雨藻.海洋赤潮生物原甲藻对重金属的富集机理[J].环境科学,2001,22(4):42~45.
- [14] Kapoor A, Viraraghavan T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger* [J]. Biores. Technol., 1997, 61(2): 221~227.
- [15] 魏云,陈源高,刘正文,等.草鱼、团头鲂对伊乐藻的消化与利用[J].湖泊科学,1996,8(Suppl):63~72.