

# 好氧颗粒污泥细菌藻酸盐对 $\text{Cu}^{2+}$ 的生物吸附和机制探讨

张海玲,林跃梅,王琳

(中国海洋大学环境科学与工程学院,青岛 266100)

**摘要:**以好氧颗粒污泥中提取的细菌藻酸盐为原料制备干藻酸钙吸附剂,对水溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  进行了吸附研究.对比了不同 pH 值和吸附剂投加量对吸附性能的影响,同时对吸附过程进行了模型拟合,测定了该吸附剂的解吸性能,并用傅立叶变换红外二阶导数光谱和原子力显微镜分析对吸附机制进行了探讨.结果表明,藻酸钙对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附反应是一个比较快速的过程.当  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度为 100 mg/L,吸附剂投加量为 0.7g/L 时,吸附最佳 pH 值为 4,吸附能力为 67.67 mg/g.吸附过程可用 Langmuir 和 Freundlich 模型来描述.好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程中有离子交换和 pH 值升高现象发生,溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  与吸附剂上  $\text{Ca}^{2+}$  交换的同时需要有  $\text{H}^+$  的参与来维持电荷平衡.傅立叶变换红外二阶导数光谱和原子力显微镜分析表明,好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂中 MG 嵌段与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  结合的方式不同, $\text{Cu}^{2+}$  能与吸附剂表面的 MG 嵌段发生螯合,使藻酸钙表面的结构更加有序.以 100 mmol/L HCl 为解吸剂,解吸效率可达到 91%.

**关键词:**好氧颗粒污泥;生物吸附; $\text{Cu}^{2+}$ ;细菌藻酸盐;废水处理

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)03-0731-07

## $\text{Cu}^{2+}$ Biosorption by Bacterial Alginate Extracted from Aerobic Granules and Its Mechanism Investigation

ZHANG Hai-ling, LIN Yue-mei, WANG Lin

(College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** The biosorption characteristic of copper ions onto dried Ca-alginate made of bacterial alginate extracted from aerobic granules was investigated in batch system. The biosorption rate of  $\text{Cu}^{2+}$  onto the alginate, effects of pH and alginate dosage on  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption capacity and adsorption isotherm were analyzed. The biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  onto the dried Ca-alginate was a rapid process. The maximum  $\text{Cu}^{2+}$  uptake was 67.67 mg/g at pH 4, initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of 100 mg/L, dried Ca-alginate dosage 0.7g/L. Accumulation of  $\text{Cu}^{2+}$  followed Langmuir and Freundlich adsorption isotherm.  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption was accompanied by  $\text{Ca}^{2+}$  releasing from the dried Ca-alginate and  $\text{H}^+$  uptake, indicating that the ion exchange between  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  requires  $\text{H}^+$  for charge balance. FT-IR secondary derivative spectra and atomic force microscopy analysis gave proof that, the reaction of MG blocks in dried Ca-alginate with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  were different.  $\text{Cu}^{2+}$  may form complex with MG blocks, leading to a much more ordered structure on the surface of the dried Ca-alginate. The dried Ca-alginate bio-adsorbent was regenerated by 100 mmol/L HCl with 91%  $\text{Cu}^{2+}$  recovery.

**Key words:** aerobic granules; biosorption;  $\text{Cu}^{2+}$ ; bacterial alginates; wastewater treatment

重金属离子具有很大的毒性,即使是在很低的浓度下亦会对生命体产生极大危害<sup>[1]</sup>.电镀、冶金、采矿等工业生产能产生大量的含  $\text{Cu}^{2+}$  废水,如不加处理直接灌溉农田,会影响农作物生长,并会污染粮食籽粒;被人体吸收后,则会损害肝、肾、脑等器官<sup>[2]</sup>.化学沉淀、氧化-还原、离子交换、反渗透和超滤等用于去除水中  $\text{Cu}^{2+}$  的传统方法,由于在处理较低浓度  $\text{Cu}^{2+}$  的废水(1~150 mg/L)时操作费用较高而难于实际应用<sup>[3]</sup>.

生物吸附法(biosorption)是近几年国内外研究的热点.所谓生物吸附是指利用生物体的化学组分与重金属的结合作用,从污水中去除重金属离子,而不依赖于生物体的任何生命代谢活动<sup>[4]</sup>.生物吸附剂来源广泛成本低,吸附量高,而且能有效去除废水中的重金属离子,尤其是低浓度重金属离子

废水<sup>[5]</sup>.

藻酸盐(alginate)是一类胞外多糖物质,含有大量带负电性的羧基和羟基官能团,易于吸附重金属离子<sup>[5]</sup>.除海藻产生的藻酸盐外,一些假单胞菌和棕色固氮菌也产生细菌藻酸盐.近期发现在好氧颗粒污泥中含有大量细菌藻酸盐<sup>[6]</sup>,为考察好氧颗粒污泥藻酸盐对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能,将藻酸盐提取物进行纯化后,制备成藻酸钙吸附剂用以吸附  $\text{Cu}^{2+}$ .研究了 pH 值和吸附剂投加量对吸附性能的影响,同时对吸附过程进行了模型拟合,测定了该吸附剂的解吸性能,并对吸附机制进行了探讨.

收稿日期 2009-04-09;修订日期 2009-09-15

基金项目:山东省自然科学基金项目(Z2007B07);山东省优秀中青年科学家奖励基金项目(2008BS06013)

作者简介:张海玲(1984~),女,硕士,主要研究方向为水污染控制, E-mail:hlzhang1985@yahoo.com.cn

## 1 材料与方 法

### 1.1 好氧颗粒污泥培养及藻酸盐的提取

好氧颗粒污泥的培养及藻酸盐的提取参照文献[6].

### 1.2 藻酸盐的纯化和吸附剂制备

将提取的藻酸盐采用 DNA 酶、RNA 酶和蛋白酶进行纯化<sup>[7]</sup>. 纯化后的藻酸盐采用苯酚-硫酸法测定总碳水化合物含量(Sigma 公司海藻酸钠为标准)<sup>[8]</sup>, 紫外吸收法测定 DNA 含量, 考马斯亮蓝法测定蛋白质含量.

将纯化后质量浓度 20 g/L 的藻酸钠溶液逐滴(20  $\mu$ L)加入至 50 g/L CaCl<sub>2</sub> 溶液中, 形成藻酸钙凝胶颗粒, 静置 12 h 使凝胶颗粒网络结构更加紧实. 过滤收集藻酸钙凝胶颗粒, 去离子水冲洗至洗出液中不含有 Ca<sup>2+</sup>, 60 $^{\circ}$ C 干燥.

### 1.3 吸附试验

分别取 50 mL, 一定浓度的 CuSO<sub>4</sub> 溶液置于 100 mL 烧杯中, 加入一定量的干好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂(以下简称干藻酸钙吸附剂), 调节 pH, 以一定的时间间隔取样测定上清液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度.

Cu<sup>2+</sup> 的测定方法采用以铜试剂为显色剂的水相比色法<sup>[9]</sup>. 即, 依次向 1 mL Cu<sup>2+</sup> 含量低于 2 mg/L 的样品液中加入 0.5 mL 0.1 mol/L 的 EDTA 溶液、0.5 mL pH = 8.5 的 NH<sub>3</sub> · NH<sub>4</sub>Cl 缓冲液、0.2 mL 2 g/L 明胶溶液和 0.2 mL 1 g/L 的铜试剂溶液, 最后用去离子水加至 5 mL. 以试剂空白溶液作参比, 于 450 nm 处测定吸光度.

干藻酸钙吸附剂的 Cu<sup>2+</sup> 吸附量  $q$  (mg/g) 计算公式为:

$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中  $q$  表示吸附剂的吸附量(mg/g);  $c_0$  表示溶液中 Cu<sup>2+</sup> 的初始浓度(mg/L);  $c$  表示吸附后溶液中 Cu<sup>2+</sup> 残余浓度(mg/L);  $V$  表示 Cu<sup>2+</sup> 溶液体积(L);  $m$  表示吸附剂质量(g).

### 1.4 吸附机制的探讨

#### 1.4.1 反应过程中 Ca<sup>2+</sup> 的测定

将 0.07 g 干藻酸钙吸附剂投加到 50 mL pH 值为 4, Cu<sup>2+</sup> 初始浓度为 100 mg/L 的 CuSO<sub>4</sub> 溶液中, 以一定的时间间隔测定上清液中 Cu<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的浓度. 其中 Cu<sup>2+</sup> 采用以铜试剂为显色剂的水相比色法<sup>[9]</sup>, Ca<sup>2+</sup> 采用离子色谱法(ICS-3000, DIONEX).

Cu<sup>2+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup> 的量  $Q$  (mmol/g) 的计算公式如式(2)所示:

$$Q = q/M \quad (2)$$

式中  $Q$  表示藻酸钙吸附剂吸附水溶液中 Cu<sup>2+</sup> 过程中释放的 Ca<sup>2+</sup> 的摩尔量或吸附的 Cu<sup>2+</sup> 的摩尔量(mmol/g);  $q$  表示吸附剂的 Ca<sup>2+</sup> 释放量(mg/g)或 Cu<sup>2+</sup> 吸附量(mg/g), 计算公式见式(1);  $M$  表示 Ca<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的摩尔质量(g/mol).

#### 1.4.2 红外光谱的测定

将 0.035 g 干藻酸钙吸附剂分别投加到 50 mL pH 值为 2、4、5, Cu<sup>2+</sup> 初始浓度为 100 mg/L 的 CuSO<sub>4</sub> 溶液中, 达到吸附平衡后收集吸附有 Cu<sup>2+</sup> 的干藻酸钙吸附剂于 60 $^{\circ}$ C 烘干, 然后连同未吸附 Cu<sup>2+</sup> 的干藻酸钙吸附剂分别用红外光谱仪(WGH-30/30A, Micro Photonics, 美国, KBr 压片)进行分析, 波数范围 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>. 红外光谱的二阶导数光谱采用仪器附带的软件计算得出.

#### 1.4.3 原子力显微镜分析

移取纯化后 20 g/L 藻酸盐提取物水溶液置于新解理的经 NiCl<sub>2</sub> 处理后的云母基片上, 充分铺展, 在室温下静置一段时间. 移取 50 g/L CaCl<sub>2</sub> 溶液, 浇铸在云母片上, 充分摇动云母基底, 使之尽量铺展, 室温下自然风干成膜. 再向一部分上述云母片上滴加微量 pH = 4 的 100 mg/L CuSO<sub>4</sub> 溶液, 充分摇动云母基底, 使之尽量铺展, 室温下自然风干成膜. 将处理好的未吸附 Cu<sup>2+</sup> 和已吸附 Cu<sup>2+</sup> 的样品置于原子力显微镜(SPM-9500J3, SHIMADZU, Japan)下以接触模式观察.

### 1.5 解吸试验

将 pH = 4, 初始浓度为 100 mg/L 的 CuSO<sub>4</sub> 溶液中反应后的藻酸钙吸附剂置于 25 mL 100 mmol/L HCl 溶液中, 于一定时间间隔测定上清液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度.

Cu<sup>2+</sup> 解吸率计算公式如下:

$$\text{解吸率} = \frac{\text{洗脱到解吸液中的 Cu}^{2+} \text{ 的量}}{\text{吸附到吸附剂上的 Cu}^{2+} \text{ 的量}} \times 100\% \quad (3)$$

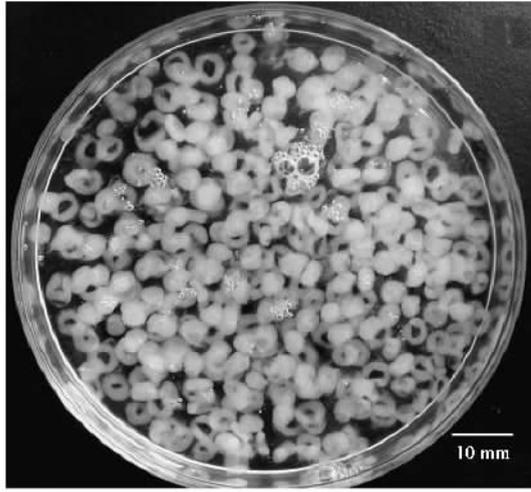
以上各实验点均取 3 个平行样, 取平均值作为最终结果, 实验温度为(25  $\pm$  1) $^{\circ}$ C, 溶液初始 pH 值均用 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节.

## 2 结果与讨论

### 2.1 好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂

经 DNA 酶, RNA 酶和蛋白酶纯化后, 好氧颗粒

污泥藻酸盐提取物蛋白质含量为  $2 \text{ mg/g}$ , DNA 含量低于检出下限。苯酚-硫酸法测定藻酸盐的总碳水化合物含量为  $(729 \pm 14) \text{ mg/g}$ 。测定时  $485 \text{ nm}$  产生吸收峰,证明糖醛酸残基为其主要成分。



(a) 凝胶颗粒

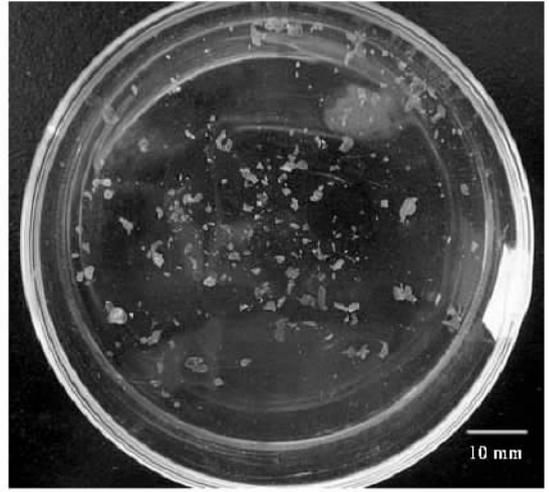
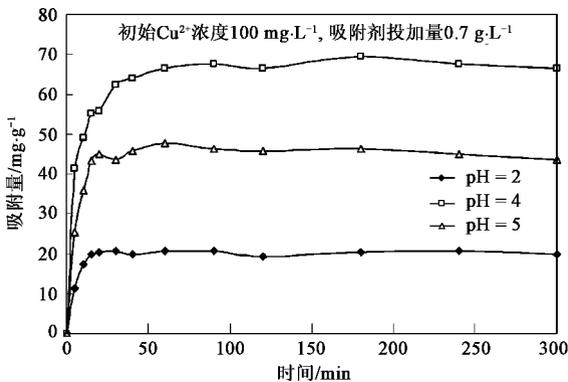
(b)  $60^\circ\text{C}$ 干燥后

图 1 藻酸钙吸附剂

Fig. 1 Ca-alginate

## 2.2 吸附速率

初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $100 \text{ mg/L}$ , 在 pH 为 2、4、5 时干藻酸钙吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量随时间的变化如图 2 所示。开始  $5 \text{ min}$  内吸附反应迅速进行, 吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  量可占吸附剂整个吸附量的 55% 以上。随着时间的延长吸附速率变慢,  $60 \text{ min}$  时基本达到平衡。这表明好氧颗粒污泥藻酸钙对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附反应可在较短的时间内达到平衡。

图 2 pH 对藻酸钙吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响Fig. 2 Effects of pH on  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption capacity of the dried Ca-alginate

藻酸盐是由数量不一的 1,4 连接的  $\beta$ -D 甘露糖醛酸残基(M)及其差向异构体  $\alpha$ -L 古洛糖醛酸残

由好氧颗粒污泥中提取出的藻酸盐可制备藻酸钙吸附剂( $395 \pm 13$ )  $\text{mg/g}$ , 平均粒径为( $1.2 \pm 0.3$ )  $\mu\text{m}$ 。制备的藻酸钙吸附剂凝胶颗粒及烘干后的外观见图 1。

基(G)组成的不含分支结构的嵌段共聚物。其单体以连续的甘露糖醛酸残基组成的区(MM区)、由古洛糖醛酸残基组成的区(GG区)和由两类残基交替变化区(MG区)的嵌段形式分布。与MM嵌段和MG嵌段相比,GG嵌段对  $\text{Ca}^{2+}$  的亲水性最强,以“蛋格结构”与  $\text{Ca}^{2+}$  形成水不溶物。根据林跃梅等<sup>[6]</sup>的研究,好氧颗粒污泥藻酸盐与  $\text{Ca}^{2+}$  反应时发生分子自组装,形成棒状(或球状)胶束的聚集体。胶束的核心是GG嵌段与  $\text{Ca}^{2+}$  形成的疏水链段,其外部包裹MM和MG亲水链段,电荷的吸引使  $\text{Ca}^{2+}$  镶嵌在柔性MM和MG嵌段中的  $\text{COO}^-$  周围。当干的藻酸钙吸附剂投入  $\text{CuSO}_4$  溶液后,表面的MM和MG亲水链段与水分子结合润胀。本体溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  扩散到这层结合水中后与吸附剂表面的亲水链段反应。由于反应主要发生在吸附剂的表面,因此  $\text{Cu}^{2+}$  能快速从水中去除。

## 2.3 pH 对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响

将  $0.035 \text{ g}$  干藻酸钙吸附剂分别投加到  $50 \text{ mL}$  pH 值为 2、4、5,  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度为  $100 \text{ mg/L}$  的  $\text{CuSO}_4$  溶液中,以一定的时间间隔测定上清液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度。

藻酸盐由糖醛酸残基构成,分子中含有大量的羧基,是吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的主要基团。而溶液 pH 值决定羧基的离子化状态,是影响整个吸附过程的重要因

素<sup>[4]</sup>. 藻酸钙吸附剂在不同 pH 值时对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量的变化见图 2. pH = 4 时的吸附量可达到 67.67 mg/g, 远大于 pH = 2 时的 20.81 mg/g 和 pH = 5 时的 46.34 mg/g.

由于藻酸盐仅由  $\beta$ -D 甘露糖醛酸残基(M)和  $\alpha$ -L 古洛糖醛酸残基(G)构成, 而  $\beta$ -D 甘露糖醛酸(M)和  $\alpha$ -L 古洛糖醛酸(G)羧基的解离常数( $\text{p}K_a$ )分别为 3.38 和 3.65, 当 pH 值低于 M 的解离常数  $\text{p}K_a = 3.38$  时,  $\text{COO}^-$  易与  $\text{H}^+$  结合形成不溶于水的藻酸沉淀, 使其对  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性较弱, 导致 pH = 2 时  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量较低; 当 pH 值高于 G 的解离常数  $\text{p}K_a = 3.65$  时, 羧基  $\text{COO}^-$  处于解离状态, 对  $\text{Cu}^{2+}$  的结合能力加强, 致使 pH 为 4 和 5 时  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量比 pH = 2 时分别提高了 2.25 倍和 1.23 倍. 此外, pH 值对藻酸盐的立体化学结构有很大的影响<sup>[4]</sup>, 因此尽管在 pH 为 4 和 5 时,  $\text{COO}^-$  都处于解离状态, 但存在一个最佳 pH 值使藻酸钙对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力达到最大. 实验结果显示, pH 为 4 时的吸附效果最佳.

## 2.4 吸附剂投加量对 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附的影响

在 pH = 4,  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度为 100 mg/L 时, 考察了不同干藻酸钙吸附剂投加量(0.7、1.4、3.0 g/L)对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  残余浓度的影响, 结果见图 3. 当藻酸钙吸附剂投加量提高时, 由于总吸附位点数量的增加, 溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率升高,  $\text{Cu}^{2+}$  残余浓度降低. 由投加量为 0.7 g/L 时的  $\text{Cu}^{2+}$  残余浓度 52.67 mg/L 降至投加量为 3 g/L 时的 9.82 mg/L, 表明可通过增加藻酸钙吸附剂的投加量来提高  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率.

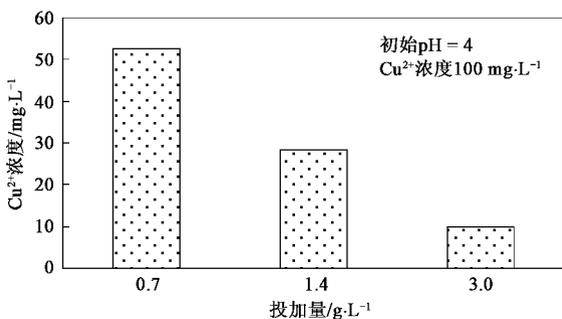


图3 吸附剂投加量对藻酸钙吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

Fig. 3 Effect of biomass dosage on  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption of the dried Ca-alginate

## 2.5 吸附等温线

将 0.035 g 干藻酸钙吸附剂分别投加到 50 mL

pH 值为 4,  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度分别为 1、50、100 和 150 mg/L 的  $\text{CuSO}_4$  溶液中, 以一定的时间间隔测定上清液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度, 确定吸附反应达到平衡时的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度. 采用 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型拟合数据, 结果见表 1. 拟合的相关系数显示, Freundlich 和 Langmuir 模型均能较好描述藻酸盐吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的过程. 因此, 好氧颗粒污泥藻酸钙吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的过程可以看作表面单层吸附, 并且吸附剂表面的吸附位点对  $\text{Cu}^{2+}$  的结合能力较强. 由 Langmuir 模型计算得到, 藻酸钙吸附剂的最大吸附量为 84.76 mg/g, 相对于其它如海藻酸钙<sup>[10]</sup>、离子交换树脂<sup>[11]</sup>、颗粒活性炭<sup>[12]</sup>、硅藻土<sup>[13]</sup>等吸附剂, 具有更强的吸附能力.

表1 藻酸钙吸附剂  $\text{Cu}^{2+}$  吸附 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合

Table 1 Freundlich and Langmuir constants of Ca-sludge alginate absorbent

Freundlich 模型常数			Langmuir 模型常数		
$Q = k(c_{\text{eq}})^{1/n}$			$Q = q_{\text{max}}bc_{\text{eq}}/(1 + bc_{\text{eq}})$		
$k$	$1/n$	$R^2$	$q_{\text{max}}$	$b$	$R^2$
4.923 5	0.620 5	0.990 6	84.76	0.067 9	0.989 3

## 2.6 $\text{Cu}^{2+}$ 的解吸

以 100 mmol/L HCl 为解吸剂对藻酸钙进行  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸研究, 其解吸机制主要是通过  $\text{H}^+$  与  $\text{Cu}^{2+}$  的离子交换来洗脱  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[16]</sup>. pH = 4, 初始浓度为 100 mg/L 的  $\text{CuSO}_4$  溶液中反应后的藻酸钙吸附剂的解吸曲线见图 4. 实验结果显示,  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸速度很快, 仅在解吸反应开始的 10 min 内, 藻酸钙上吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸就已基本达到平衡. 100 mmol/L HCl 可洗脱吸附在藻酸钙上 91% 的  $\text{Cu}^{2+}$ , 实现  $\text{Cu}^{2+}$  的回收和吸附剂的重复利用.

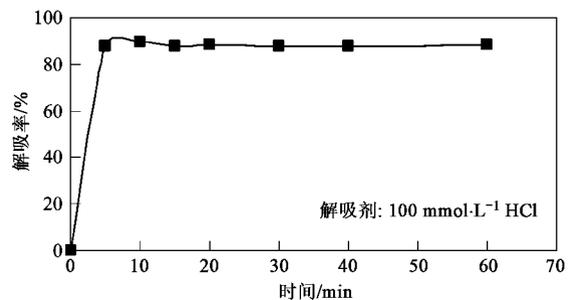


图4  $\text{Cu}^{2+}$  解吸曲线

Fig. 4  $\text{Cu}^{2+}$  desorption curve

## 3 吸附机制的探讨

### 3.1 吸附反应过程中 $\text{Ca}^{2+}$ 的释放

经测定, 当 pH = 4, 初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度 100 mg/L, 藻

酸钙吸附剂投加量为  $1.4 \text{ g/L}$  时,藻酸钙吸附剂在吸附  $\text{Cu}^{2+}$  过程中伴随有  $\text{Ca}^{2+}$  的释放,并且释放  $\text{Ca}^{2+}$  的摩尔量 ( $0.753 \text{ mmol/g}$ ) 略大于吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的摩尔量 ( $0.730 \text{ mmol/g}$ ). 同时发现,吸附反应完成后,溶液 pH 值由初始的  $4.02$  升高到  $5.26$ , 即  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程中还伴随有  $\text{H}^+$  的吸附 ( $0.066 \text{ mmol/g}$ ). 藻酸钙吸附剂释放的  $\text{Ca}^{2+}$  与吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{H}^+$  的摩尔总量基本相当 ( $1:1.013$ ). 这表明,藻酸钙吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程中有离子交换现象发生,溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  与吸附剂上  $\text{Ca}^{2+}$  交换的同时需要有  $\text{H}^+$  的参与来维持电荷平衡.

### 3.2 红外二阶导数光谱分析

好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂及 pH 为 2、4、5 时对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附反应达到饱和后的红外谱图见图

5. 由于红外二阶导数光谱可以提供更多有关精细结构的信息,以  $750 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  区间 [图 5(a)], 即多糖的指纹区<sup>[14]</sup> 和  $1500 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  区间 [图 5(b)], 即羧基的伸缩振动区<sup>[15]</sup> 的红外二阶导数光谱为研究对象.

图 5(a) 清晰地显示出,好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂及 pH 为 2、4、5 时对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附反应达到饱和后在指纹区具有基本相近的红外二阶导数光谱,各谱图中吸收峰位置基本一致,且均在  $890$ 、 $951$  和  $903 \text{ cm}^{-1}$  有明显的特征吸收峰. 根据 Leal 等<sup>[14]</sup> 的研究,上述 3 个位置的吸收峰是藻酸分子中 MM 嵌段, GG 嵌段和 MG 嵌段的特征吸收峰,证明由好氧颗粒污泥中提取的细菌藻酸盐同时含有 MM 嵌段, GG 嵌段和 MG 嵌段.

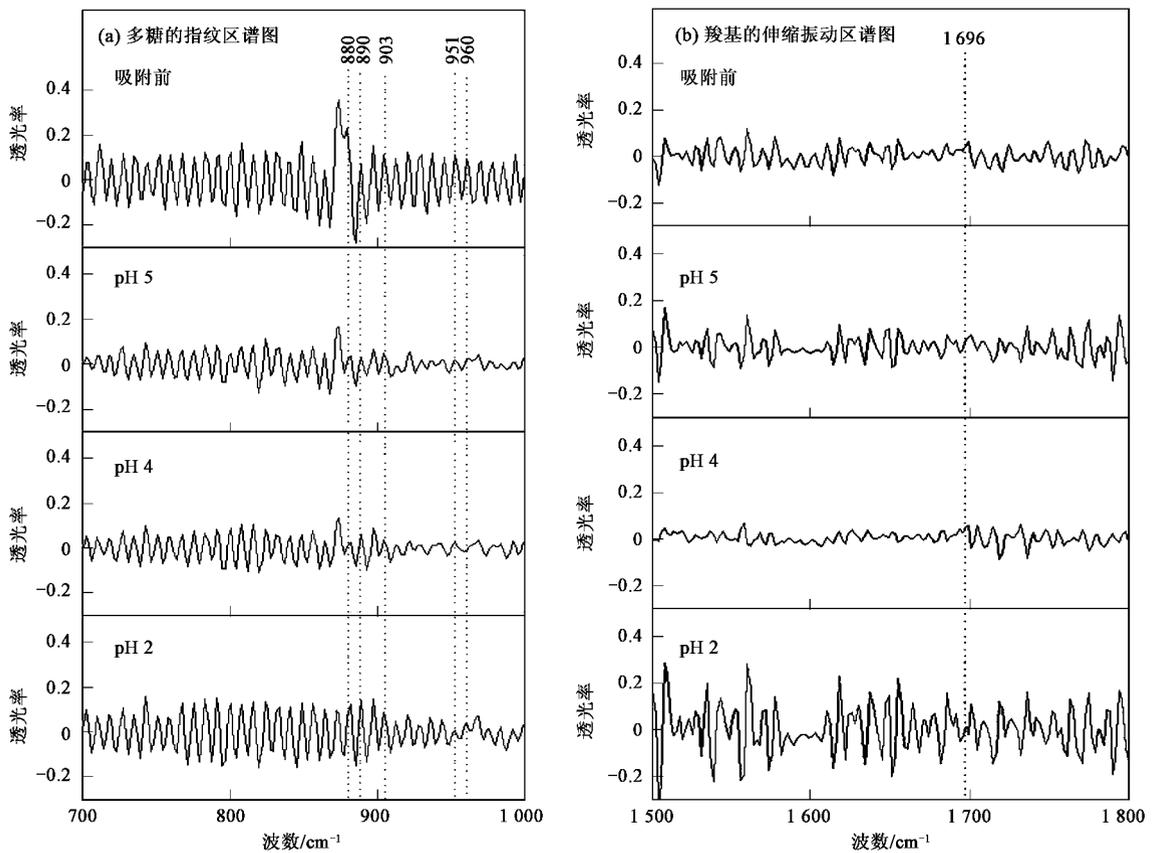


图 5 好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂吸附前及 pH 为 2、4、5 时对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附反应达到饱和后的红外二阶导数谱图

Fig. 5 FT-IR secondary derivative spectra of the dried Ca-alginate before and after  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption at pH 2, 4, 5

藻酸盐仅由  $\beta$ -D 甘露糖醛酸残基 (M) 和  $\alpha$ -L 古洛糖醛酸残基 (G) 构成,  $880 \text{ cm}^{-1}$  是 M 残基的特征峰, 在  $\text{pH} = 2$  时该峰移至  $878 \text{ cm}^{-1}$ , 表明 M 残基上有大量羧基生成. 证明  $\text{pH} = 2$  时羧基易与  $\text{H}^+$  结合形成羧酸, 导致此时吸附剂结合  $\text{Cu}^{2+}$  的能力降低 ( $20.81 \text{ mg/g}$ ). 此外, 由于含有 M 残基的 MM 嵌段

和 MG 嵌段位于吸附剂的表面,  $\text{pH} = 2$  时  $880 \text{ cm}^{-1}$  特征峰的移动也说明吸附反应基本发生在吸附剂的表面.  $\text{pH} = 4$  时 MG 嵌段的另一特征峰  $960 \text{ cm}^{-1}$  消失, 说明此时 MG 链段可能与  $\text{Cu}^{2+}$  螯合. 根据 Davis 等<sup>[4]</sup> 的研究, 藻酸盐各嵌段对  $\text{Cu}^{2+}$  的结合能力均大于对  $\text{Ca}^{2+}$  的结合能力. 因此,  $\text{Cu}^{2+}$  不仅可以置换以

电荷的吸引方式镶嵌在柔性 MM 和 MG 嵌段中的  $\text{COO}^-$  周围的  $\text{Ca}^{2+}$ , 而且  $\text{Cu}^{2+}$  与 MM 和 MG 嵌段中的  $\text{COO}^-$  的结合方式有可能由单纯的电荷吸引变为螯合. 然而, 随着 pH 的继续增加, 羧基电负性增强导致藻酸分子链之间排斥力增大, 藻酸分子链扭曲, 不利于  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{COO}^-$  的螯合, 致使 pH = 5 时吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力下降, 只达到 pH = 4 时吸附能力的 66.9%. pH = 5 时 MG 特征峰  $960\text{ cm}^{-1}$  的重新出现表明此时螯合作用减弱.

红外谱图中  $1500 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$  区间为羧基的伸缩振动区 [图 5(b)], 发现  $1696\text{ cm}^{-1}$  处  $-\text{COOH}$  的吸收峰在 pH = 2 时出现, 在 pH 为 4 和 5 时变为肩峰, 而在藻酸钙吸附剂中没有出现. 表明 pH = 2 时大量  $-\text{COO}^-$  形成  $-\text{COOH}$ , 而在 pH 为 4 和 5 时  $-\text{COO}^-$  对  $\text{H}^+$  的结合力减弱. 但是吸附剂在 pH = 4 和 5 时吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的过程中需要有  $\text{H}^+$  平衡电荷, 因而仍旧会有一小部分  $-\text{COOH}$  存在, 导致  $1696\text{ cm}^{-1}$  处变为肩峰. 此外,  $1500 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$  区间内, pH = 4 时各峰的振动强度均比 pH = 2、pH = 5 和吸附前减弱, 说明大量羧基被螯合.

因此, 实验证明,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  与藻酸分子中 MG 嵌段结合的方式不同, 在吸附反应进行的过程中,  $\text{Cu}^{2+}$  与好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂上的  $\text{Ca}^{2+}$  发生离子交换, 并与吸附剂表面的 MG 嵌段发生螯合. pH = 4 时藻酸盐的分子结构有利于  $\text{Cu}^{2+}$  与 MG 嵌段的螯合作用, 使吸附量最大.

### 3.3 原子力显微镜分析

图 6 是原子力显微镜下好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂吸附前及 pH = 4 时吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后的聚集形态. 形成藻酸钙吸附剂时, 在  $\text{Ca}^{2+}$  的诱导下, 好氧颗粒污泥藻酸钠发生超分子自组装, 形成以球状体和棒状体为基本单位的有序聚集体. 这些球状体和棒状体的粒径为  $50 \sim 400\text{ nm}$ . 而藻酸钙吸附剂在  $\text{Cu}^{2+}$  的作用下, 原本已发生了超分子自组装的聚集集体又发生了重排, 形成了更加有序的结构, 粒径迅速增至  $400 \sim 1500\text{ nm}$ , 显然, 对于藻酸盐的超分子自组装过程,  $\text{Cu}^{2+}$  的诱导力比  $\text{Ca}^{2+}$  更强, 且  $\text{Cu}^{2+}$  与藻酸盐分子的结合方式和  $\text{Ca}^{2+}$  的结合方式显著不同.  $\text{Cu}^{2+}$  可使藻酸钙表面的结构重新排列成类似晶体的结构, 很可能是与表面的  $\text{COO}^-$  发生了螯合作用.

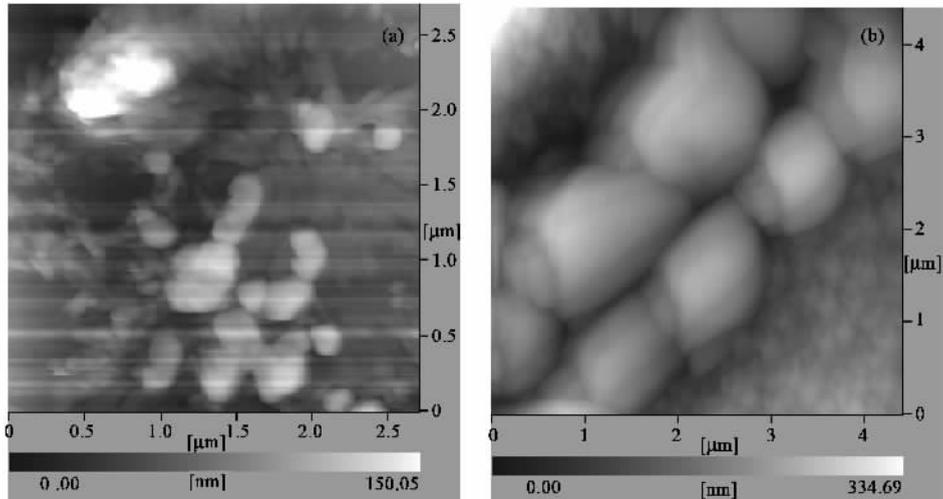


图 6 原子力显微镜下好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂及 pH = 4 时吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后的聚集形态

Fig. 6 Self-aggregation property of Ca-sludge alginate adsorbent before and after  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption at pH = 4 under AFM

## 4 结论

(1) 将好氧颗粒污泥中提取出的藻酸盐进行酶解纯化后, 可制备藻酸钙吸附剂 ( $395 \pm 13$ ) mg/g.

(2) 好氧颗粒污泥藻酸钙对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附反应速率较快, 可在 60 min 达到平衡. pH 值和吸附剂投加量是影响  $\text{Cu}^{2+}$  吸附性能的重要因素. pH = 4, 初始

$\text{Cu}^{2+}$  浓度 100 mg/L, 吸附剂投加量 0.7 g/L 时, 污泥藻酸钙对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量可达到 67.67 mg/g. 污泥藻酸钙吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程可用 Freundlich 和 Langmuir 模型描述.

(3) 好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程中有离子交换和 pH 升高现象发生, 溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  与吸附剂上  $\text{Ca}^{2+}$  交换的同时需要有  $\text{H}^+$  的

参与来维持电荷平衡.

(4) 傅立叶变换红外二阶导数光谱研究显示, 好氧颗粒污泥藻酸钙吸附剂中 MG 嵌段与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  结合的方式不同,  $\text{Cu}^{2+}$  能与吸附剂表面的 MG 嵌段发生螯合. pH = 4 时藻酸盐的分子结构有利于  $\text{Cu}^{2+}$  与 MG 嵌段的螯合作用, 使吸附量最大. 原子力显微镜分析证明  $\text{Cu}^{2+}$  可使藻酸钙表面的结构重新排列成类似晶体的有序结构, 对于藻酸盐的超分子自组装过程,  $\text{Cu}^{2+}$  的诱导力比  $\text{Ca}^{2+}$  更强.

(5) 以 100 mmol/L HCl 为解吸剂可回收 91%  $\text{Cu}^{2+}$ , 解吸过程 10 min 可达到平衡.

参考文献:

[ 1 ] Xu H, Liu Y, Tan J H. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge [ J ]. *Biores Technol* 2006 **97** :359-363.

[ 2 ] 张伟. 藻类处理含铜废水的应用研究 [ D ]. 北京: 北京工业大学, 2000.

[ 3 ] Al-Rub F A A, El-Naas M H, Benyahia F, *et al.* Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells [ J ]. *Process Biochem* 2004 **39** :1767-1773.

[ 4 ] Davis T A, Vlesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae [ J ]. *Water Res* 2003, **37** :4311-4330.

[ 5 ] Ertugay N, Bayhan Y K. Biosorption of  $\text{Cr}(\text{VI})$  from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus* [ J ]. *J Hazard Mater*, 2008, **154** :432-439.

[ 6 ] 林跃梅, 王琳. 好氧颗粒污泥藻酸盐提取物的聚集形态研究 [ J ]. *环境科学* 2008 **29**(5) :1181-1186.

[ 7 ] Theilacker C, Coleman F T, Mueschenborn S, *et al.* Construction and characterization of a *Pseudomonas aeruginosa* mucoid expolysaccharide-alginate conjugate vaccine [ J ]. *Infect Immun*, 2003 **71**(7) :3875-3884.

[ 8 ] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances [ J ]. *Anal Chem*, 1956, **28** :350-356.

[ 9 ] 金凤明, 扬扬, 杜晓刚, 等. 茶叶中微量铜的水相比色测定 [ J ]. *江苏工业学院学报* 2005 **17**(40) :13-15.

[ 10 ] Papageorgiou S K, Katsaros F K, Kouvelos E P, *et al.* Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata* [ J ] *J Hazard Mater* 2006 **B137** :1765-1772.

[ 11 ] Lin L C, Juang R S. Ion-exchange kinetics of  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{Zn}(\text{II})$  from aqueous solutions with two chelating resins [ J ]. *Chem Eng J* 2007 **132** :205-213.

[ 12 ] Fan H H, Anderson P R. Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular activated carbon [ J ]. *Sep Purif Technol*, 2005 **45** :61-67.

[ 13 ] Khraishen M A M, Al-Degs Y S, Mcminn W A M, *et al.* Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite [ J ]. *Chem Eng J* 2004 **99** :177-184.

[ 14 ] Leal D, Matsuhiro B, Rossi M, *et al.* FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds [ J ]. *Carbohydr Res*, 2008, **343** :308-316.

[ 15 ] Wang S L, Chuang C H, Lin S Y. pH-dependent coordination of metal-lisinopril complex investigated by attenuated total reflection/fourier transform infrared spectroscopy [ J ]. *Chem Pharm Bull*, 2002, **50**(1) :78-82.

[ 16 ] Lazaro N, Sevilla A L, Mofales S, *et al.* Heavy metal biosorption by gellan gum gel beads [ J ]. *Water Res* 2003 **37** :2118-2126.