

生物吸附剂 ZL5-2 对 Cr(VI) 的吸附机理

李强, 陈明, 崔富昌, 程剑锋, 张玉臻*

(山东大学微生物技术国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 研究了 *Agrobacterium* sp. 产生的生物吸附剂 ZL5-2 对 Cr(VI) 的吸附作用, 并对吸附 Cr(VI) 前后及解吸附后的 ZL5-2 进行了红外光谱分析. 结果表明, ZL5-2 对 Cr(VI) 吸附的最佳 pH 为 0.5~1.5, 随着 pH 增大, 吸附作用减弱. ZL5-2 吸附 Cr(VI) 可在短时间内完成, 10min 时即有 65.4% 的 Cr(VI) 被吸附, 60min 时吸附率达到 90% 以上, 80min 后所有的 Cr(VI) 都被吸附. 该吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程. 被吸附的 Cr(VI) 可以被解吸附, 解吸率为 13.6%~67.9%. 通过红外光谱分析, 推测该吸附过程属于物理吸附, 存在可逆吸附和不可逆吸附, 以可逆吸附为主.

关键词: 生物吸附剂; 铬离子; 红外光谱分析; 吸附机理

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0343-04

Adsorption Mechanism of Chromium Cation by Floc-Type Biosorbent ZL 5-2

LI Qiang, CHEN Ming, CUI Fu-chang, CHENG Jian-feng, ZHANG Yu-zhen

(State Key Laboratory of Microbial Technology, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Biosorption of Cr(VI) by the novel biosorbent ZL5-2 produced by *Agrobacterium* sp. was studied, and infrared spectra of native, absorbing and desorbing ZL 5-2 were compared. The initial pH was important for biosorption. The optimum effect on Cr(VI) biosorption was acquired within initial pH 0.5~1.5, then with the pH increasing, the effect on Cr⁶⁺ biosorption was reduced. The biosorption for Cr(VI) was a quick process, only within 10 min 65.4% Cr(VI) is biosorbed, and the biosorption rate was over 90% after 60 min, then all the Cr(VI) was biosorbed after 80 min. The biosorption were fitted with Langmuir and Freundlich isotherm adsorption equations. The absorbed Cr(VI) could be recovered by desorption and the desorption rate reached 13.6%~67.9%. Progress of biosorption was reversible adsorption and irreversible adsorption simultaneously through infrared spectra analysis, however the reversible adsorption was more important in the biosorption and the adsorption belongs to physics adsorption.

Key words: biosorbent; chromium cation; infrared spectrum; adsorption mechanism

随着工业发展, 水环境中的铬等重金属对人类健康和生态环境的危害越来越严重. 不同化学形态的铬毒性不同, Cr、Cr(II) 和 Cr(III) 毒性较低, Cr(VI) 以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在, 其毒性最大, 具有致癌作用. 目前广泛使用的传统处理方法存在的共同问题就是处理 $< 100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低浓度重金属废水时, 成本相对较高^[1]. 而使用生物吸附剂则可以较好地解决这个问题, 现已有很多关于用生物体作为吸附剂吸附重金属的报道^[2~5], 如酵母菌、霉菌、细菌、藻类等. 为了提高吸附效率和选择性, 鉴定能结合金属离子的官能团及判定吸附机理是非常重要的, 红外光谱在判定官能团的存在及物质结构变化方面有其优越性, 藻类、浮萍等吸附金属离子后的红外光谱已有报道^[6], 而用微生物发酵得到的胞外蛋白聚糖类物质作为吸附剂吸附重金属的红外光谱分析则未见报道. 本文研究了 ZL 5-2 对水中 Cr(VI) 的吸附, 取得了良好的效果, 并用红外光谱法分析了 ZL 5-2 吸附 Cr(VI) 前后及解吸附后的各种基团特征吸收峰的变化, 推测了可能存在的吸附机理.

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

Nicolet Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪, 722 型分光光度计(上海第三分析仪器厂), HZQ-Q 振荡器(哈尔滨东联电子技术开发有限公司), 高速冷冻离心机(eppendorf), 重铬酸钾, 二苯碳酰二肼, 丙酮, 无水乙醇等.

1.2 生物吸附剂的制备

将 *Agrobacterium* sp. 接种到产吸附剂培养基(葡萄糖 2%, 酵母膏 0.05%, 尿素 0.05%, NaCl 0.01%, K_2HPO_4 0.5%, KH_2PO_4 0.2%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.02%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.02%, pH 7.0~7.5) 中, 30℃振荡培养 60h, 10 000r/min 离心去除菌体, 2 倍

收稿日期: 2004-12-07; 修订日期: 2005-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(30270046)

作者简介: 李强(1977~), 男, 博士研究生, 研究方向为资源与环境微生物学.

* 通讯联系人, yzzhang@sdu.edu.cn

体积无水乙醇沉淀离心后发酵液得到胞外高聚物, 80℃烘干得到生物吸附剂 ZL 5-2, 然后将其配成 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。

1.3 生物吸附剂的组成分析

分别用考马斯亮蓝法^[7]和苯酚-硫酸法^[8]测定吸附剂中的蛋白及中性糖含量, 用硫酸-吡啶法^[8]和 Elson-Morgan 法^[8]测定己糖醛酸和氨基己糖的含量。

1.4 生物吸附剂对 Cr(VI) 的吸附

取 10mL 生物吸附剂溶液分别加入盛有 25mL Cr(VI) 溶液的 200mL 三角瓶中, 定容到 50mL, 30℃振荡 1h, 5 000r/min 离心 5min, 取 1mL 上清液用于测定吸附后溶液中 Cr(VI) 的浓度。

1.5 被吸附 Cr(VI) 的解吸附^[5]

取上述 Cr(VI) 吸附完全并离心后的沉淀, 溶于蒸馏水中, 用 NaOH 调节 pH 至 7.0 以上, 定容到与沉淀前液体相同的体积, 30℃振荡 2h, 取 1mL 液体用于测定解吸附后溶液中的 Cr(VI) 的浓度。

1.6 Cr(VI) 的测定

用二苯碳酰二肼分光光度法^[9]测定 Cr(VI) 含量。

1.7 吸附 Cr(VI) 前后及解吸附后 ZL 5-2 的红外光谱分析

分别称取吸附前后及解吸附后的 ZL 5-2 1mg, KBr 100mg, 混匀, 压片, 在相同条件下以吸光度 (absorbance) 为纵坐标, 用傅立叶变换红外光谱仪做 3 个样品的红外光谱图。

2 结果与讨论

2.1 ZL 5-2 的组成分析

如表 1 所示, ZL 5-2 由中性糖、己糖醛酸、氨基己糖及蛋白质组成。

表 1 ZL 5-2 的组成分析

Table 1 Chemical composition of ZL 5-2

组分	中性糖	己糖醛酸	氨基己糖	蛋白质
含量/%	85	9.9	2.1	3

2.2 pH 对吸附的影响

在不同 pH 条件下, 取 20mL $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的生物吸附剂对 50mL $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 进行吸附, 1h 后测定溶液的吸光度。结果如图 1 所示。在 pH 0.5~1.5 条件下吸附效果最好, 在 pH 1.5~3.0 时, 随着 pH 升高, 吸附效果下降, 在 pH 3.0~5.0 时, 吸附率不再下降而是保持一低水平平衡。

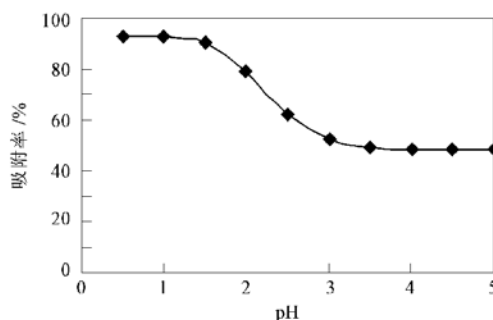


图 1 pH 对吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on absorption

2.3 作用时间对吸附的影响

在 pH 1.0 条件下, 每隔 10min 取样, 离心后测定上清液的吸光度。结果如图 2 所示, 吸附开始是一个极快的过程, 10min 时吸附率已经达到 65.4%, 之后吸附率平稳上升, 60min 时吸附率达到 90% 以上, 到 80min 时所有的 Cr(VI) 都被吸附, 显示出生物吸附剂 ZL 5-2 具有良好的吸附效果。

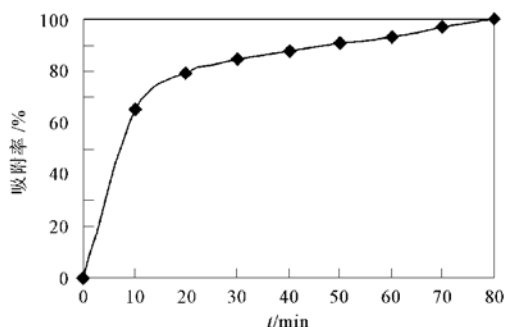


图 2 作用时间对吸附的影响

Fig. 2 Effect of time on absorption

2.4 ZL 5-2 对不同浓度 Cr(VI) 的吸附

取数只相同规格的 200mL 三角瓶, 加入 20mL $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZL 5-2, 然后分别加入不同浓度的 Cr(VI), 定容到 50mL, 调 pH 1.0, 振荡 1h, 分别测定吸附后溶液的吸光度。按以下公式计算吸附量。

$$q = (c_0 V_0 - cV) / m$$

式中, q 为吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), c_0 、 V_0 分别为吸附前 Cr(VI) 溶液的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)、体积 (mL), c 、 V 分别为吸附后溶液的浓度和体积, m 为加入 ZL 5-2 质量 (g)。

表 2 列出了平衡浓度 c 、吸附量 q 以及 q 、 c 的双倒数和双对数值, 对 $1/q$ 与 $1/c$ 及 $\lg q$ 与 $\lg c$ 进行线性回归^[8,9]得到:

$$1/q = 2\,114 \times 1/c - 51.22 \quad r^2 = 0.980\,8$$
$$\lg q = 0.488\,1 \times \lg c + 2.171\,8 \quad r^2 = 0.980\,1$$

1/q 与 1/c 及 lg q 与 lg c 均呈良好的线性关系,ZL 5-2 对 Cr(VI) 的吸附在一定浓度范围内符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程式,说明其对 Cr(VI) 的吸附以物理吸附为主.ZL 5-2 吸附 Cr(VI) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程式分别为:
 $1/q = 2\,114 \times 1/c - 51.22, q = 148.5 \times c^{0.488\,1}$.

表 2 ZL 5-2 对不同浓度 Cr(VI) 的吸附

Table 2 Adsorption of Cr(VI) by ZL 5-2 in different concentration

$q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$c/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$1/c$	$1/q$	$\lg c$	$\lg q$
13.7	0.007 742	129.2	0.073	-2.111	1.137
22.3	0.021 74	46	0.044 8	-1.663	1.348
30.4	0.035 35	28.29	0.032 9	-1.452	1.483
36.8	0.049 68	20.13	0.027 2	-1.304	1.566
37.3	0.069 29	14.43	0.026 8	-1.159	1.572

2.5 吸附后 Cr(VI) 的解吸附

在不同 pH 条件下解吸附后,分别测定解吸附前后溶液中 Cr(VI) 的含量,与被吸附的 Cr(VI) 的含量相比较,计算解吸率.由于所有的 Cr(VI) 含量都是在等体积条件下测定的,所以可以用 Cr(VI) 浓度代替其含量来计算解吸率,如表 3 所示.

表 3 NaOH 对 Cr(VI) 的解吸附作用

Table 3 Desorption of Cr(VI) by sodium hydroxide

pH	$c/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$c_{d0}/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$c_d/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$\eta/\%$
7.0	10	0	0	0
8.0	10	0	0	0
9.0	10	0	1.36	13.6
10.0	10	0	2.52	35.2
11.0	10	0	5.71	57.1
12.0	10	0	6.79	67.9
13.0	10	0	6.73	67.3

表 3 中,η 是解吸率:

$$\eta = (c_{d0} - c_d) / c \times 100\%$$

式中, c_{d0} 是解吸附前溶液中 Cr(VI) 的浓度, c_d 是解吸附后溶液中 Cr(VI) 浓度, c 是被吸附的 Cr(VI) 浓度.在 pH9~12 时,被吸附的 Cr(VI) 可被解吸附,解吸率为 13.6%~67.9%.

2.6 吸附 Cr(VI) 前后及解吸附后 ZL 5-2 的红外光谱分析^[10]

吸附 Cr(VI) 前 ZL5-2 的红外光谱如图 3 所示,3 417 cm^{-1} 处为 -OH 的伸缩振动,由于 ZL5-2 中含有蛋白类物质但含量低于糖类物质,所以 -NH 在该处的伸缩振动被羟基所掩盖,2 928 cm^{-1} 处为 C-H 的伸缩振动,1 619 cm^{-1} 处为酰胺 I 基团的伸缩振动,1 400 cm^{-1} 处为 C-H 的弯曲振动,1 150,

1 079,1 038 cm^{-1} 处为各种羟基中 C-O、C-OH 等的伸缩振动.

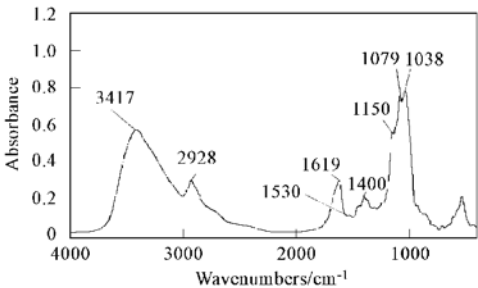


图 3 ZL 5-2 的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of ZL 5-2

吸附 Cr(VI) 后的 ZL5-2 红外光谱如图 4 所示,3 425 cm^{-1} 处为 -OH 的伸缩振动,羟基结合 Cr(VI) 后, ν_{OH} 相对强度减弱,并发生约 8 cm^{-1} 的位移,表明结合 Cr(VI) 后,羟基的振动峰强度减弱.同样,2 973 cm^{-1} ,2 930 cm^{-1} 处的 C-H 伸缩振动的相对强度减弱,1 606 cm^{-1} 处的酰胺 I 带相对强度减弱,并发生约 13 cm^{-1} 的位移.羟基结合了 Cr(VI) 后,C-O、C-OH 等的伸缩振动发生位移,只在 1 035 cm^{-1} 处有一个羟基中 C-O 的伸缩振动.

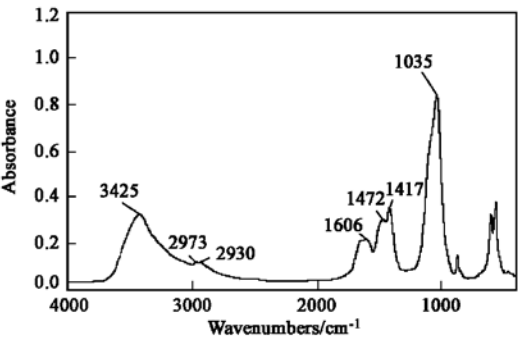


图 4 吸附 Cr(VI) 后 ZL 5-2 的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of ZL 5-2 which absorbed Cr(VI)

解吸附后的红外光谱如图 5 所示,Cr(VI) 被解吸附后,原来与羟基结合的 Cr(VI) 与羟基分开,所以 3 417 cm^{-1} 处 -OH 的伸缩振动重又加强,1 154 cm^{-1} ,1 080 cm^{-1} ,1 023 cm^{-1} 处羟基 C-O、C-OH 等的伸缩振动重新出现,2 928 cm^{-1} 处 C-H 的伸缩振动也恢复到吸附前的水平,而 1 642 cm^{-1} 处的酰胺 I 基团的伸缩振动未恢复到原来水平;可能由于氨基与 Cr(VI) 结合后构象发生变化,所以 3 417 cm^{-1} 处峰型变窄.

通过对以上吸附 Cr(VI) 前后及解吸附后 ZL5-2

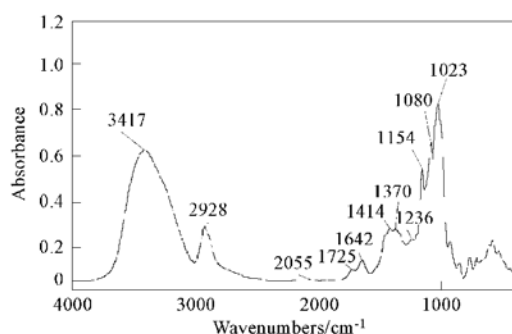


图 5 解吸附后 ZL 5-2 的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of ZL 5-2 which desorbed Cr(VI)

的红外光谱分析,羟基、氨基、酰胺 I 基团的红外光谱吸收发生了很大变化,其中羟基的特征峰在解吸附后回复到吸附前的水平,而氨基、酰胺 I 基团的特征吸收峰则发生了较大变化.这说明,聚糖类物质中的羟基吸附 Cr(VI),可能是一种可逆吸附,改变条件,被吸附的 Cr(VI)可以解吸附;而蛋白质类物质的氨基、酰胺 I 带的吸附可能是一种不可逆吸附,在解吸附的条件下,被吸附的 Cr(VI)没有被解吸附.分析其原因,由于氨基、酰胺 I 基团是蛋白质结构中的特征性基团,在吸附的过程中可能导致了蛋白质构象发生了改变,从而导致了这种不可逆的吸附.所以 ZL 5-2 对 Cr(VI)的吸附既有可逆吸附又有不可逆吸附,其中以可逆吸附为主.

3 结论

(1) ZL 5-2 对 Cr(VI) 吸附的最佳 pH 为 0.5~1.5,随着 pH 增大,吸附作用减弱. 60min 时吸附达到平衡,80min 后所有的 Cr(VI) 都被吸附.该吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 等温物理吸附方程.被吸附的 Cr(VI) 可以被解吸附,解吸率为 13.6%~67.9%.

(2) 通过红外光谱分析,发现吸附后 ZL5-2 3 400cm⁻¹附近—OH、—NH 伸缩振动峰强减弱,并发生了约 8cm⁻¹的位移,2 900cm⁻¹附近 C—H 伸缩振动减弱,1 600cm⁻¹处的酰胺 I 带伸缩振动的相对强度减弱,并发生约 13cm⁻¹的位移.解吸附后,—OH C—H 伸缩振动又恢复到原来水平,而 NH、酰胺 I 带的伸缩振动未恢复到原来水平,因吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸物理附方程,可以推测该吸附过程属于物理吸附,存在可逆吸附和不可逆吸附,以可逆吸附为主.

参考文献:

- [1] 吴涓,李清彪,邓旭,等. 重金属生物吸附的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 1998, 14(2), 180~ 187.
- [2] 韩瑞平,杨贯羽,王妙丽,等. 丁二酮肟分光光度法研究酵母菌对 Ni²⁺ 的生物吸附作用[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(10): 739~ 740.
- [3] Liu Y, Xu H, Yang S F, *et al.* A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules[J]. Journal of biotechnology, 2003, 102(1): 233~ 239.
- [4] Loaec M, Olier rene, Guezennec J. Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide[J]. Water Research, 1997, 31(5): 1171~ 1179.
- [5] Dvis T A, Volesky B, Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae[J]. Water Research, 2003, 37(1): 4311~ 4330.
- [6] 韩瑞平,李建军,杨贯羽,等. 结合重金属前后浮萍的红外光谱比较[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(4): 489~ 491.
- [7] 李建武,余瑞元,袁明秀,等. 生物化学实验原理和方法[M], 北京:北京大学出版社, 1994. 174~ 176.
- [8] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 杭州:浙江大学出版社, 1999. 12~ 21.
- [9] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989. 157~ 159.
- [10] 张叔良,易大年,吴天明. 红外光谱分析与新技术[M]. 北京:中国医药科技出版社, 1993. 94~ 99.