

毛木耳和白木耳子实体对 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II) 和 Zn(II) 的吸附特性研究

莫瑜^{1,3}, 潘蓉¹, 黄海伟¹, 曹理想², 张仁铎^{1*}

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 2. 中山大学生命科学学院, 广州 510275; 3. 南洋理工大学土木与环境工程学院, 新加坡 639798)

摘要:通过批量实验研究了毛木耳(*Auricularia polytricha*)子实体和白木耳(*Tremella fuciformis*)子实体对水溶液中不同浓度的 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)、Zn(II) 的吸附能力和吸附动力学特性。此外,研究了多种离子共存对吸附效果的影响,以及吸附剂在多重金属混合溶液中对各重金属离子的吸附量大小顺序。结果表明,毛木耳子实体对单金属溶液中 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)、Zn(II) 的最大吸附量分别为 18.91、18.69、20.33 和 12.42 mg·g⁻¹,最大去除率在实验设置条件下均在 85% 以上;白木耳子实体对单金属溶液中 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)、Zn(II) 的最大吸附量分别为 19.98、20.15、19.16 和 16.41 mg·g⁻¹,最大去除率在实验条件下均在 75% 以上。在初始浓度分别为 10、50 和 100 mg·L⁻¹ 的溶液中,随初始浓度的增加,菌体对重金属的吸附量增加,但去除率下降。准二阶模型比准一阶模型能更好地描述吸附动力学过程。2 种吸附剂对多金属溶液中重金属离子吸附量的大小均呈现 Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) 的吸附规律,电负性大的金属离子被优先吸附。溶液中其它重金属离子的存在使白木耳子实体对 Pb(II) 的吸附量上升,而使毛木耳子实体对 4 种离子和白木耳子实体对其它 3 种离子的吸附量下降。研究发现,毛木耳和白木耳子实体都是潜在的生物吸附剂。

关键词:重金属;生物吸附;大型真菌子实体;毛木耳;白木耳

中图分类号:X75 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)07-1566-09

Biosorption of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in Aqueous Solutions by Fruiting Bodies of Macrofungi (*Auricularia polytricha* and *Tremella fuciformis*)

MO Yu^{1,3}, PAN Rong¹, HUANG Hai-wei¹, CAO Li-xiang², ZHANG Ren-duo¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. School of Life Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 3. School of Civil and Environmental Engineering, Nanyang Technological University, 639798, Singapore)

Abstract: Batch experiments were conducted to study the ability of fruiting bodies of *Auricularia polytricha* and *Tremella fuciformis* to adsorb Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions, including biosorption ability of the biomass to remove heavy metals from solutions with different concentrations, kinetics of adsorption, influence of co-cations, and biosorption affinity in multi-metal system. Results showed that in the solutions with individual metal, the maximum biosorption amounts of Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) by *A. polytricha* were 18.91, 18.69, 20.33, 12.42 mg·g⁻¹, respectively, and the highest removal rates for all cases were more than 85%. The maximum biosorption amounts of Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) by *T. fuciformis* were 19.98, 20.15, 19.16, 16.41 mg·g⁻¹, respectively, and highest removal rates for all cases were more than 75%. In the solutions with initial concentrations of 10, 50 and 100 mg·L⁻¹, the biosorption amounts increased but the removal rates decreased as the initial concentrations increasing. The pseudo-second-order reaction model described adsorption kinetics of heavy metal ions by fruiting bodies of *A. polytricha* and *T. fuciformis* better than the pseudo-first-order reaction model. In the solutions with multi metals, the biosorption amounts of heavy metals by two biosorbent were in the order of Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Zn(II). The ions with more negative charges were preferential to be sorbed. The biosorption ability of *A. polytricha* was inhibited in multi-metal solutions. In multi-metal solutions, *T. fuciformis* sorbed a higher amount of Pb(II) but lower amounts of other three ions than that in the individual metal solutions. The results indicated that both fruiting bodies of *A. polytricha* and *T. fuciformis* were potential biosorbents.

Key words: heavy metals; biosorption; fruiting bodies of macrofungi; *Auricularia polytricha*; *Tremella fuciformis*

富含多种重金属离子的工业废水的排放已对人类生活和生态系统造成了严重的危害^[1],因此,如何去除废水中的重金属是目前研究的热点^[2]。传统处理技术包括化学沉淀、离子交换、电化学处理、反渗透、膜技术等方法,但成本较高,难以进行大规模

应用,而且不适用于低浓度重金属废水的处理^[3,4]。

收稿日期:2009-09-17;修订日期:2010-01-26

基金项目:广东省自然科学基金团队项目(06202438);国家自然科学基金项目(30600011, 50779080)

作者简介:莫瑜(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术,E-mail:moyu0001@ntu.edu.sg

* 通讯联系人,E-mail:zhangrd@mail.sysu.edu.cn

生物吸附技术是可用于低浓度重金属废水处理的理想工艺^[2].大型真菌子实体是潜在的生物吸附剂,具有以下优点:吸附量较高;吸附反应较迅速,操作较简便;来源广泛、稳定,繁殖生长较快,价格较低廉;体积大且质地坚韧,无需固定化处理^[2, 5, 6],易与污水分离.

近年来,大型真菌子实体吸附重金属的能力得到越来越多的证实.1995年,Muraleedharan等^[5]对15种大型真菌子实体进行了吸附Cu(Ⅱ)的研究.2001~2008年,先后有血红密孔菌(*Pycnoporus sanguineus*)、大孢蘑菇(*Agaricus macrosporus*)和粗毛针孔菌(*Inonotus hispidus*)等大型真菌子实体作为生物吸附剂的报道^[7~9].2009年,赭盖鹅膏(*Amanita rubescens*)、牡蛎菇(*Pleurotus platypus*)和侧耳菌(*Pleurotus mutilus*)等大型真菌子实体对水溶液中重金属离子吸附能力的报道相继发表^[10~12].这些报道侧重通过批量实验研究其最大理论吸附量及其最佳环境因子,包括重金属溶液的成分和浓度、吸附过程的化学物理环境条件,以及吸附剂的预处理方法^[3, 6, 8, 13, 14].准一阶模型(Pseudo-first-order model)和准二阶模型(Pseudo-second-order model)广泛应用于对吸附动力学过程的描述和拟合^[15],因金属-吸附剂体系的不同,其拟合效果存在差别^[1, 3, 10].尽管国外已有大型真菌子实体能否作为生物吸附剂的研究,并通过批量实验筛选出具有成为生物吸附剂潜力的大型真菌子实体;但我国还鲜见相关报道.实际上,我国大型真菌种类丰富,具有很大的研究和应用优势.

Galli等^[14]和张丹等^[16~18]用大型真菌毛木耳菌丝体对Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)的吸附进行了研究,结果显示其对Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)具有较高的吸附效果,但用大型真菌毛木耳和白木耳子实体作吸附材料处理溶液中的重金属,还鲜见报道.Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Zn(Ⅱ)是常见的重金属污染物.其来源广泛^[19, 20],并可对人体产生严重的毒害作用^[3, 20, 21].因此本实验以毛木耳子实体和白木耳子实体这2种大型真菌生物体为对象,研究其对4种重金属: Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Zn(Ⅱ),包括对单金属溶液及混合多金属溶液的吸附.每种重金属分3个初始浓度:10、50和100 mg·L⁻¹,并对每个浓度设定一系列反应时间,对重金属的吸附动力学过程进行研究.通过这一系列实验探讨所采用的大型真菌生物体对各重金属的吸附特性,进而分析外界因素(浓度、反应时间、共存的其他离子等)对吸附效果

的影响,确定其吸附重金属的最适条件,挖掘该生物吸附材料高效、快捷处理废水中重金属的潜力,为使用毛木耳子实体和白木耳子实体作为处理重金属污染废水的生物材料提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 吸附材料的制备

毛木耳子实体和白木耳子实体置于烘箱中80℃烘干至恒重待用.

1.2 重金属溶液的制备

本实验中用到的试剂均为分析纯,实验用水为去离子水.

分别用CdCl₂、CuCl₂·2H₂O、Pb(NO₃)₂、ZnCl₂制备含Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)1000 mg·L⁻¹的储备液.

1.2.1 单一重金属溶液

将Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)储备液稀释至所需浓度,分别为10、50、100 mg·L⁻¹.

1.2.2 多金属混合溶液

Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)4种金属的两两组合(6种)、三三组合(4种)和4种金属组合(1种),共11种处理.每个组合中每种重金属离子的浓度均为100 mg·L⁻¹.

各原始重金属溶液的pH用酸碱度计(TES-1380,台湾)测定,吸附前后的单一重金属溶液浓度用火焰原子吸收法(FAAS, HITACHI Z-5000, Japan)测定,复合重金属溶液浓度用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, Perkinelne 5300dv, Optima, USA)测定.

1.3 实验方法

1.3.1 菌体在单一重金属溶液中的吸附实验

将0.10 g±0.01 g子实体放入盛有25 mL浓度分别为10、50、100 mg·L⁻¹金属溶液的三角锥形瓶中,用恒温振荡器在150 r·min⁻¹和25℃的条件下振荡,振荡时间分别为5、10、20、30、60、120 min.振荡后溶液用定量滤纸(双圈,杭州)过滤.吸附前后溶液重金属含量用FAAS测定.

1.3.2 菌体在多金属混合溶液中的吸附实验

通过单一重金属吸附实验结果确定毛木耳子实体吸附平衡时间为30 min,白木耳子实体吸附平衡时间为20 min.吸附前后溶液重金属浓度用ICP-OES测定.其他实验方法和反应条件与单一重金属溶液吸附实验一致.

1.4 吸附效果的评价

本实验吸附量的计算公式为:

$$Q = V(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

式中, Q 是单位质量干吸附剂对重金属吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V 是重金属溶液的体积, L ; c_0 是初始溶液中重金属的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 是反应后溶液中重金属浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 是吸附剂的质量, g .

本实验去除率的计算公式为:

$$\eta = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, η 是吸附剂对水溶液中重金属离子的去除率; 其他符号意义与式(1)相同.

1.5 吸附动力学模型

准一阶吸附动力学模型公式为^[15]:

$$dq/dt = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (3)$$

式中, k_1 为准一阶模型吸附速度常数, min^{-1} , k_1 值越大说明吸附速率越快; q_{eq} 是吸附平衡时单位质量吸附剂吸附重金属的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 是任意时刻单位质量吸附剂吸附重金属的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 式(3)积分形式的线性表达式为:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad (4)$$

通过 $\ln(q_{eq} - q_t) - t$ 作图, 从斜率可得 k_1 值, 从截距可计算 q_{eq} .

准二阶吸附动力学模型公式为^[15]:

$$dq/dt = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (5)$$

式中, k_2 为准二阶模型吸附速度常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$, k_2 值越大说明吸附速率越快; 其他符号含义与公式(2)相同. 式(5)积分表达式为:

$$t/q = t/q_{eq} + 1/(k_2 q_{eq}^2) \quad (6)$$

通过 $t/q - t$ 作图, 可得斜率为 $1/q_{eq}$, 截距为 $1/(k_2 q_{eq}^2)$, 从而计算 k_2 和 q_{eq} 值.

1.6 数据分析

每个实验重复 3 次, 数据用 3 次重复的平均值和标准偏差表示. 数据处理使用 Excel 2008, 制图使用 Origin 8.0 软件.

2 结果与分析

2.1 菌体在单一重金属溶液中的吸附实验

2.1.1 菌体对不同浓度重金属的吸附效果

从表 1 可以看出, 本研究采用的 2 种吸附剂对 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 均有很好的吸附效果. 金属初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸附量与张丹等^[16]使用毛木耳菌丝体作为吸附剂的研究结果相近, 但 50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理的吸附量比张丹等^[16]的研究结果更高. 与其他文献相比, 这 2 种吸附剂对 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 的吸附效果都相当或更好.

表 1 毛木耳子实体和白木耳子实体与其它吸附剂对 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 吸附量比较

Table 1 Comparison of biosorption capacity between fruiting bodies of *A. polytricha*, *T. fuciformis* and other biosorbent on $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ from aqueous solution

吸附剂	种类	$q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$				数据来源
		$\text{Cd}(\text{II})$	$\text{Cu}(\text{II})$	$\text{Pb}(\text{II})$	$\text{Zn}(\text{II})$	
毛木耳子实体(<i>A. polytricha</i>)	真菌	18.91	18.69	20.33	12.42	本研究
白木耳子实体(<i>T. fuciformis</i>)	真菌	19.98	20.15	19.16	16.41	本研究
毛木耳菌丝体(<i>Auricularia polytricha</i>)	真菌	—	1.46	—	—	[16]
欧洲赤松球果(<i>Pinus sylvestris</i>)	植物	—	—	11.38	—	[22]
杆菌(<i>Bacillus</i> sp. ATS-1)	细菌	—	16.25	—	—	[20]
根霉(<i>Rhizopus arrhizus</i>)	真菌	26.80	—	15.50	—	[20, 23]
枝状动胶菌团(<i>Zoogloea ramigera</i>)	细菌	—	—	10.40	—	[24]
黄孢原毛平革菌(<i>Phanerochaete chrysosporium</i>)	真菌	15.20	—	—	—	[25]
黄曲霉(<i>Aspergillus flavus</i>)	真菌	—	—	—	17.27	[26]

2.1.2 菌体吸附重金属的动力学过程

表 2 为采用准一阶和准二阶模型对毛木耳子实体和白木耳子实体吸附重金属的动力学过程进行拟合所得的参数. 毛木耳作吸附剂时, 准二阶模型的 R^2 值 ($0.9235 \sim 0.9993$) 比相应的准一阶模型 R^2 值 ($0.2085 \sim 0.9499$) 高. 另外, 研究发现, 每个过程中准一阶模型拟合的平衡吸附量均比实验测得的最大吸附量小, 而准二阶模型拟合的平衡吸附量与实验测得的最大吸附量基本一致. 白木耳子实体吸

附 4 种金属的动力学特征类似于毛木耳. 实验结果与已报道的研究成果相符^[1, 2, 10, 27, 28]. 结果表明吸附过程符合准二阶吸附动力学模型的假设, 揭示出吸附过程包含多个步骤的反应. Mata 等^[1]认为主要包括了含重金属离子化合物的水解, 水解后离子与吸附剂活性点位反应 2 个过程.

单金属吸附体系中, 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 k_2 值均比 50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 k_2 值大, 大部分相差一个数量级, 即随着初始浓度的增高, k_2 值降低, 但

表 2 准一阶模型和准二阶模型对吸附动力学过程模拟的参数¹⁾

Table 2 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models of biosorption on Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Pb(Ⅱ) and Zn(Ⅱ)

		by fruiting bodies of <i>A. polytricha</i> and <i>T. fuciformis</i>							
吸附剂	重金属	初始溶液浓度 /mg·L ⁻¹	实验最大吸附量 $q_{\max}$ /mg·g ⁻¹	准一阶模型			准二阶模型		
				q_{eq} /mg·g ⁻¹	k_1 /min ⁻¹	R^2	q_{eq} /mg·g ⁻¹	k_2 /mg·(g·min) ⁻¹	R^2
毛木耳	Cd(Ⅱ)	10	2.14	1.02	2.25E-02	0.942 1	2.22	6.22E-02	0.995 5
		50	8.07	6.42	4.93E-02	0.863 1	8.87	9.84E-03	0.988 6
		100	18.91	13.91	2.82E-02	0.757 3	22.22	2.03E-03	0.923 5
	Cu(Ⅱ)	10	1.93	0.92	2.68E-02	0.949 9	2.03	7.15E-02	0.996 5
		50	6.48	3.17	2.20E-02	0.592	6.90	1.31E-02	0.966 8
		100	18.69	12.63	1.27E-02	0.622 5	17.17	4.20E-03	0.925 5
	Pb(Ⅱ)	10	1.52	0.23	1.74E-02	0.956 2	1.50	5.22E-01	0.999 3
		50	11.34	5.35	3.28E-02	0.858 4	11.88	1.24E-02	0.995 1
		100	20.33	5.07	8.99E-03	0.208 5	19.10	1.87E-02	0.990 7
子实体	Zn(Ⅱ)	10	1.71	1.20	3.40E-02	0.918 5	1.90	3.85E-02	0.997 8
		50	7.15	4.03	1.71E-02	0.637 5	7.71	9.12E-03	0.978 0
		100	12.42	7.27	9.24E-03	0.619 5	10.08	1.65E-02	0.966 9
	Cd(Ⅱ)	10	1.91	0.13	9.62E-03	0.038 2	1.90	2.27E-01	0.997 2
		50	10.30	0.75	7.56E-03	0.051 9	9.93	1.17E-01	0.997 3
		100	19.98	5.45	-5.30E-03	0.087 7	10.93	2.37E-02	0.887 9
	Cu(Ⅱ)	10	2.06	0.41	1.96E-02	0.460 1	2.10	1.25E-01	0.996 1
		50	9.00	1.25	9.28E-03	0.515 3	8.57	1.31E-01	0.997 4
		100	20.15	6.55	-3.97E-03	0.289 3	9.51	-2.07E-02	0.996 8
白木耳	Pb(Ⅱ)	10	1.30	0.50	1.89E-02	0.487 1	1.43	5.13E-02	0.960 1
		50	10.77	4.43	2.65E-02	0.701 4	11.20	1.41E-02	0.997 9
		100	19.16	4.78	4.46E-02	0.699 1	19.52	2.16E-02	0.999 7
	Zn(Ⅱ)	10	1.60	0.45	1.46E-02	0.358 1	1.56	1.51E-01	0.992 4
		50	9.49	3.48	4.59E-02	0.901 1	10.05	1.46E-02	0.969 3
		100	16.41	5.22	-9.05E-04	0.014 8	10.28	-3.43E-02	0.988 3

1) 初始 pH 值 6.0~7.4; 生物吸附剂浓度为 4.0 g·L⁻¹

白木耳子实体对 Cu 的吸附例外, k_2 值随着初始浓度由 10 mg·L⁻¹ 增大至 50 mg·L⁻¹ 而略有增加(表 2)。Tewari 等^[29] 研究真菌 *Mucor hiemalis* 对 Cr(Ⅵ) 的吸附, 亦发现随着金属与生物体浓度比值的增加, k_2 值降低。但 Loukidou 等^[30] 在研究革兰氏阴性细菌 *Aeromonas caviae* 对 Cr(Ⅵ) 的吸附时发现, 随着金属与生物体浓度比值的增加, k_2 值增加。不同生物体种类受重金属浓度影响, 其 k_2 值发生的变化不同, 这可能与吸附剂细胞壁成分及有效吸附点位差别有关。研究结果显示, 在固定生物体浓度水平时, 毛木耳和白木耳子实体对低浓度重金属溶液体系的吸附速率要比高浓度条件下的快。

2.1.3 初始重金属浓度对吸附量和去除率的影响

本研究采用的毛木耳子实体对 Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 的最大去除率分别为 100% (10 mg·L⁻¹)、87% (10 mg·L⁻¹)、94% (50, 100 mg·L⁻¹)、100% (50, 100 mg·L⁻¹); 白木耳子实体为 93% (10 mg·L⁻¹)、89% (10 mg·L⁻¹)、88% (100 mg·L⁻¹)、76% (50 mg·L⁻¹)。

图 1 和图 2 显示了吸附反应为 60 min 时, 吸附

剂对不同初始浓度重金属溶液的吸附量和吸附率的变化。结果表明, 毛木耳和白木耳对 Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 的吸附量都随重金属溶液初始浓度的增加而增加。Vimala 等^[11] 认为出现这种现象的原因是当重金属初始浓度增大, 溶液中可被吸附的离子增加了。Galli 等^[14] 认为这增加不是无限制的, 存在“饱和反应速率”。毛木耳子实体和白木耳子实体对 Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 的去除率均在其初始浓度为 10 mg·L⁻¹ 时达到最大(除了白木耳子实体对 Zn(Ⅱ) 的吸附)。当重金属溶液初始浓度上升, 去除率均有所下降。这表示了 100 mg·L⁻¹ 浓度的溶液里, 吸附接近饱和状态。这说明了单位质量吸附剂上的活性吸附点位是有限的, 这与 Kapoor 等^[31] 和 Akar 等^[32] 的研究结果一致。初始重金属浓度增加对 Pb(Ⅱ) 去除率影响不大。100 mg·L⁻¹ 的 Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 溶液其量浓度分别为 0.89、1.57、0.45 和 1.53 mol·L⁻¹。其中, Pb(Ⅱ) 溶液的量浓度是最低的。因此可能是在实验条件下毛木耳、白木耳子实体的有效吸附点位高于 0.45 mol·L⁻¹, 从而对 100 mg·L⁻¹ 的 Pb(Ⅱ) 还

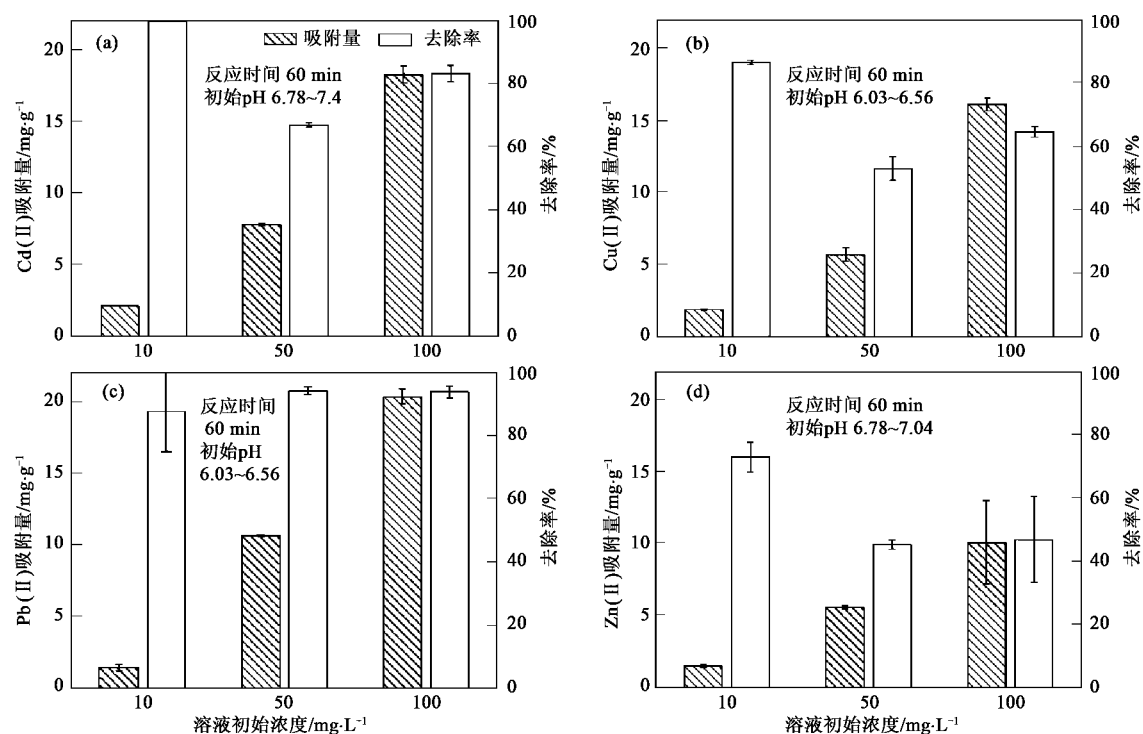


图 1 毛木耳对不同初始浓度单一重金属溶液中相应重金属的吸附量和去除率

Fig. 1 Biosorption amounts and removal rates of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in single-metal solutions with different concentrations by fruiting bodies of *A. polytricha*

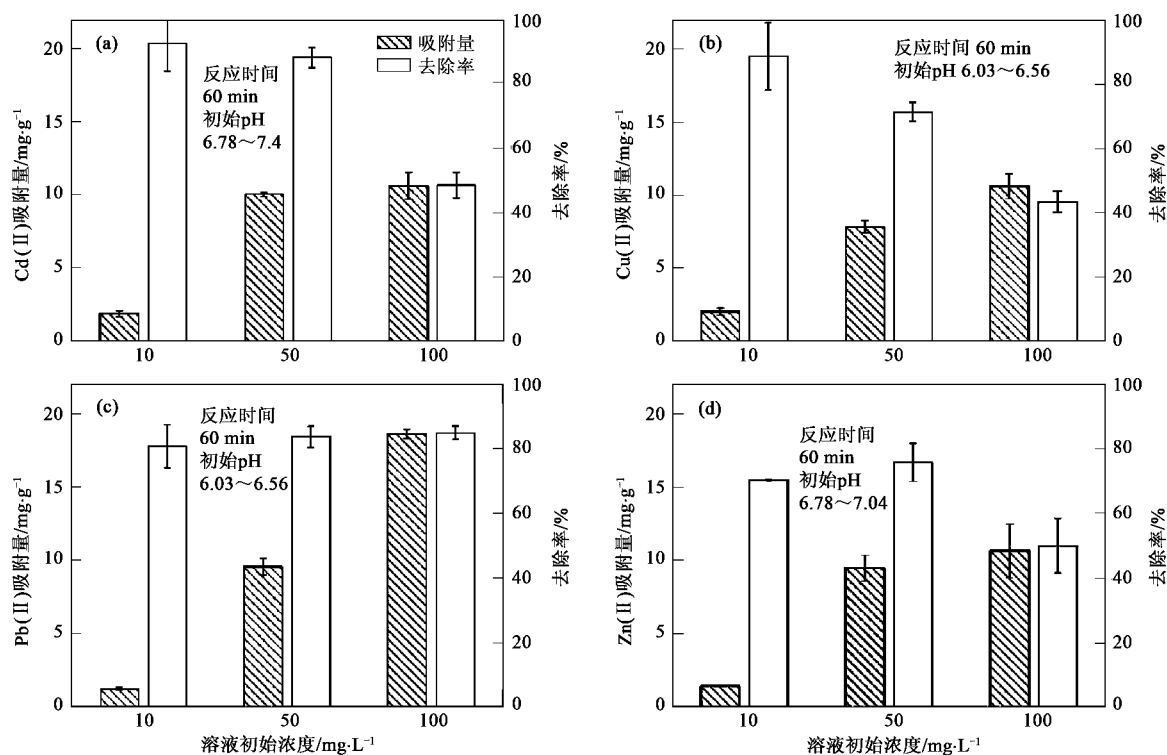


图 2 白木耳对不同初始浓度单一重金属溶液中相应重金属的吸附量和去除率

Fig. 2 Biosorption amounts and removal rates of Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in single-metal solutions with different concentrations by fruiting bodies of *T. fuciformis*

未到吸附饱和状态. 这还反映了吸附剂的吸附能力是由吸附剂表面活性点位的数量决定, 因为Pb(Ⅱ)溶液的量浓度最小, 其包含的离子数量也小, 所以吸附潜力还很大.

2.2 毛木耳子实体和白木耳子实体在多金属混合溶液中的吸附

2.2.1 毛木耳子实体和白木耳子实体吸附重金属量的大小顺序

虽然生物吸附剂在多金属混合溶液中对各离子的吸附量大小随重金属-生物体系不同而不同^[33], 但本研究发现, 无论是毛木耳子实体还是白木耳子实体, 对混合处理的所有重金属组合溶液, 吸附量的大小顺序均为Pb(Ⅱ) > Cu(Ⅱ) > Zn(Ⅱ) > Cd(Ⅱ).

表3 为Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的6

表3 Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)的离子特征参数

Table 3 Ion characteristic parameters of Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Pb(Ⅱ) and Zn(Ⅱ)

重金属	吸附量大小顺序	电负性(鲍林标准)	离子半径/nm	原子质量/g·mol ⁻¹	共价键指数	配位数
Pb(Ⅱ)	1	2.33	0.082	207.2	7.18	4
Cu(Ⅱ)	2	1.90	0.072	63.54	6.41	2,4
Zn(Ⅱ)	3	1.65	0.074	65.38	4.54	4
Cd(Ⅱ)	4	1.69	0.097	112.4	5.51	4

2.2.2 不同重金属混合溶液中毛木耳和白木耳子实体吸附重金属量的变化

本研究中多种重金属组合的溶液内各重金属浓度均为100 mg·L⁻¹, 保证了吸附剂对重金属的吸附接近一种饱和状态, 共存离子间对吸附点位存在竞争. 有学者发现多金属组合溶液中Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)的吸附量改变不显著^[36]. 这可能是因为所用重金属浓度太小导致竞争作用不明显. 结

种离子特征参数. 结合本研究的结果, 可得出如下规律: 电负性对毛木耳和白木耳子实体吸附重金属的优先顺序的影响起决定性作用, 电负性大的金属离子被优先吸附. 当电负性差别不大时, 离子半径小, 离子质量小的金属优先被吸附. 在Nieboer等^[34]提出的金属离子分类系统中, Pb(Ⅱ)属于软离子(Class b), 而Cu(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)属于过渡离子(Borderline). 一般认为, 软离子主要以共价键与生物体配体相互作用, 而硬离子主要通过静电与生物相互作用^[35]. Pb(Ⅱ)的电负性是4种重金属中最高的, 而电负性的大小反映了金属离子形成化学键的强弱, 所以其被吸附的量最大. Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)均属于过渡离子, 静电力对吸附作用的贡献增强, 且同为正2价离子, 所以离子半径小, 离子质量小的金属被吸附的量小.

果表明, 当共存离子存在时, 吸附量的变化不呈现规律性, 可能上升也可能下降.

图3和图4的横坐标对应不同的重金属混合溶液; 纵坐标为吸附剂在多金属混合溶液里和在单一重金属溶液里, 对某一元素吸附量的相对变化值. 横坐标交纵坐标于0点, 当数据柱在横坐标上方, 表示吸附量有所增加; 下方, 则表示有所减少.

毛木耳作为吸附材料时, 复合溶液中重金属的

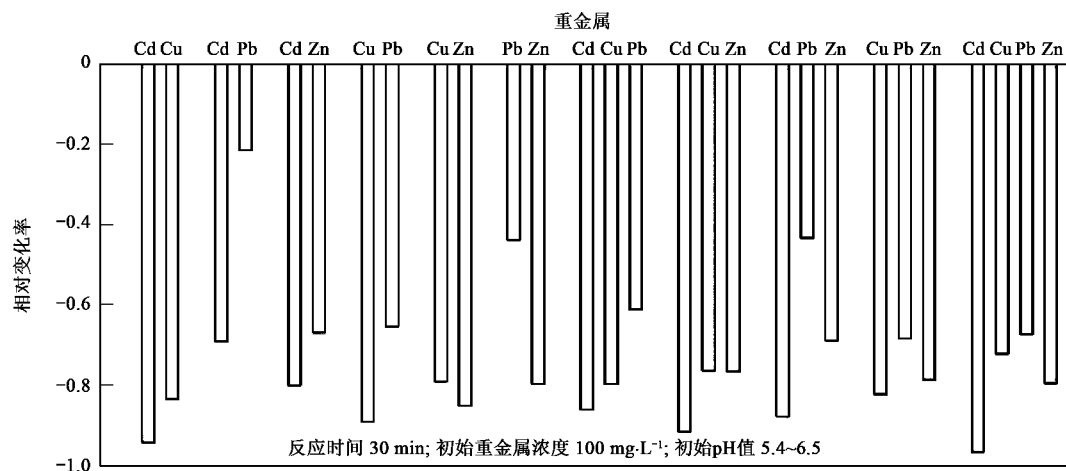


图3 毛木耳子实体在多金属体系中对Cd(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)吸附量对比在单一金属体系中吸附量的相对变化率

Fig.3 Relative variation of biosorption of Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Pb(Ⅱ), Zn(Ⅱ) by *A. polytricha* in multi-metal solutions and in single-metal solutions

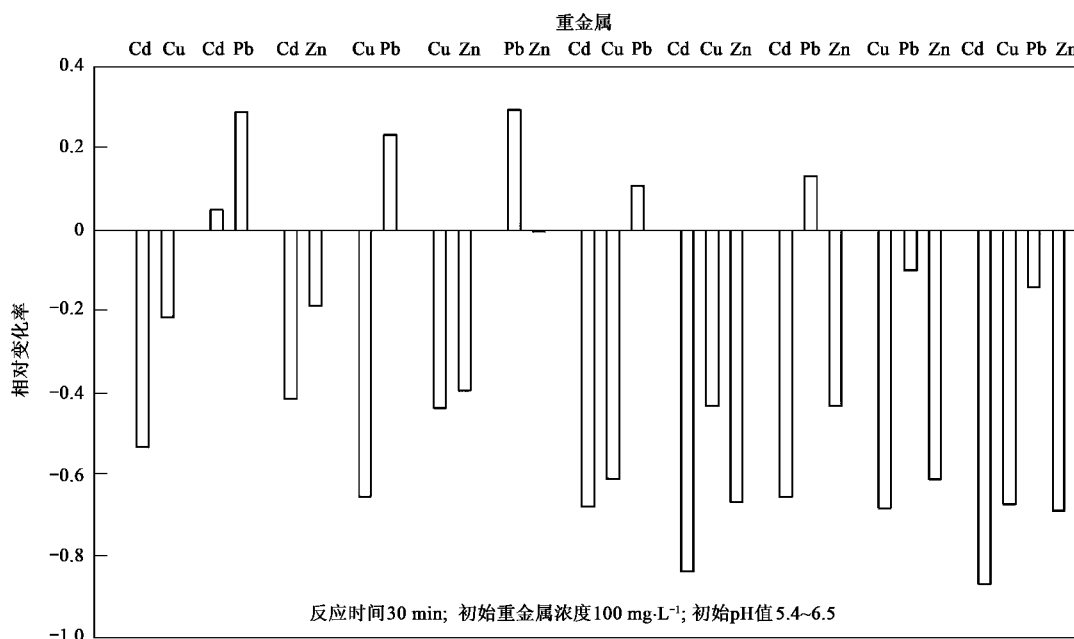


图4 白木耳子实体在重金属体系中对Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II)吸附量对比在单一金属体系中吸附量的相对变化率

Fig.4 Relative variation of biosorption of Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) by *T. fuciformis* in multi-metal solutions and in single-metal solutions

吸附量比单一重金属溶液的均有所下降(图3). Sag等^[36]指出这是因为在多种金属的混合溶液里,能提供给单一金属的有效活性点位减少了;而某一种金属能得到的点位取决于对吸附剂表面活性点位竞争的平衡状态.

白木耳对双金属和三金属组合中[Cu(II)-Pb(II)、Pb(II)-Zn(II)、Cd(II)-Pb(II)-Zn(II)] Pb(II)的吸附量增加而对其他金属的吸附量减少(图4). 前人研究中常发现多金属组合溶液里Pb(II)表现出的特异性. 张丹等^[17]指出,随着溶液中干扰离子Cd(II)、Cu(II)的浓度增加,毛木耳菌丝体对Pb(II)的吸附量增大. Puranik等^[37]用*Streptovercillium cinnamoneum*作为吸附剂时发现,Cd(II)、Cu(II)、Co(II)、Zn(II)的存在,基本不影响对Pb(II)的吸附效果;使用*Penicillium chrysogenum*作为吸附剂时,Co(II)的存在将使Pb(II)的吸附量增加. 根据Nieboer等^[34]的研究,Pb(II)属于软离子(Class b),而Cu(II)、Cd(II)、Zn(II)属于过渡离子(Borderline). 有研究发现,Nieboer金属离子分类系统中的同种类金属离子间对吸附点位的竞争较为激烈^[38]. 有学者认为同族重金属离子的浓度增加,会造成离子间的相互排斥,降低该族离子自身对吸附点位的竞争性^[17]. 本实验中,可能是同属于过渡离子的Cu(II)、Cd(II)、Zn(II)浓度很大,离子间相互排斥,削弱了该族离

子对吸附点位的竞争性,因而使软离子Pb(II)竞争性增强,吸附量增加.

3 结论

(1) 毛木耳子实体对水溶液中Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)的最大吸附量分别为18.91、18.69、20.33、12.42 mg·g⁻¹,最大去除率均在85%以上;白木耳子实体的最大吸附量分别为19.98、20.15、19.16、16.41 mg·g⁻¹,最大去除率均在75%以上. 表明这2种生物吸附剂对Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)具有较好的吸附效果.

(2) 动力学研究发现:准二阶模型比准一阶模型能更好地拟合实验吸附过程,表明吸附反应为多步骤反应;在固定生物体浓度水平时,低浓度重金属溶液体系的吸附速率要比高浓度条件下的快.

(3) 去除率在重金属溶液初始浓度为10 mg·L⁻¹时达到最大. 当重金属溶液初始浓度上升,去除率均有所下降;但初始重金属浓度增加对Pb(II)去除率影响不大,吸附剂对Pb的吸附潜力还很大.

(4) 2种吸附剂中优先吸附顺序均为Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II),电负性是主要影响因素,电负性大的金属离子被优先吸附.

(5) 毛木耳子实体对复合溶液中重金属的吸附量比对单一重金属溶液的少. 白木耳子实体对双金

属和三金属混合液中Pb(Ⅱ)的吸附量增加而对其他金属的吸附量减少。

参考文献:

- [1] Mata Y N, Blázquez M L, Ballester A, *et al.* Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus* [J]. J Hazard Mater, 2009, **163** (2-3): 555-562.
- [2] Kuber C B, D' Souza S F. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution [J]. Bioresour Technol, 2008, **99**(9): 3829-3835.
- [3] Bhattia H N, Khalida R, Hanif M A. Dynamic biosorption of Zn(Ⅱ) and Cu(Ⅱ) using pretreated *Rosa gruss an teplitz* (red rose) distillation sludge [J]. Chem Eng J, 2009, **148** (2-3): 434-443.
- [4] Chubar N, Carvalho J R, Correia M J N. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pretreatment [J]. Colloids Surf A, 2004, **238** (1-3): 51-58.
- [5] Muraleedharan T R, Iyengar L, Venkobachar C. Screening of tropical wood-rotting mushrooms for copper biosorption [J]. Appl Environ Microbiol, 1995, **6**(9): 3507-3508.
- [6] Coulbaly L, Gourene G, Agathos N. Utilization of fungi for biotreatment of raw wastewaters [J]. African J Biotechnol, 2003, **2**(12): 620-630.
- [7] Zulfadhly Z, Mashitah M D, Bhatia S. Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus* [J]. Environ Pollut, 2001, **112**(3): 463-470.
- [8] Melgar M J, Alonso J, García M A. Removal of toxic metals from aqueous solutions by fungal biomass of *Agaricus macrospores* [J]. Sci Total Environ, 2007, **385**(1-3): 12-19.
- [9] Sari A, Tuzen M. Biosorption of As(Ⅲ) and As(V) from aqueous solution by macrofungus (*Inonotus hispidus*) biomass: Equilibrium and kinetic studies [J]. J Hazard Mater, 2009, **164** (2-3): 1372-1378.
- [10] Sari A, Tuzen M. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass [J]. J Hazard Mater, 2009, **164** (2-3): 1004-1011.
- [11] Vimala R, Das N. Biosorption of cadmium (Ⅱ) and lead (Ⅱ) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study [J]. J Hazard Mater, 2009, **168**(1): 376-382.
- [12] Cherguia A, Kerbachia R, Junterb G. Biosorption of hexacyanoferrate(Ⅲ) complex anion to dead biomass of the basidiomycete *Pleurotus mutilus*: Biosorbent characterization and batch experiments [J]. Chem Eng J, 2009, **147** (2-3): 150-160.
- [13] Hanif M A, Nadeem R, Bhatti H N, *et al.* Nickel biosorption by *Cassia fistula* (Golden shower) biomass [J]. J Hazard Mater, 2007, **139**(2): 345-355.
- [14] Galli E, Di M F, Rapana P, *et al.* Copper biosorption by *Auricularia polytricha* [J]. Lett Appl Microbiol, 2003, **37**(2): 133-137.
- [15] Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future [J]. Biotechnol Adv, 2009, **27**(2): 195-226.
- [16] 张丹, 高健伟, 殷义高, 等. 毛木耳对铜的生物吸附影响因素研究 [J]. 生态环境, 2006, **15**(2): 295-298.
- [17] 张丹, 高健伟, 马培, 等. 溶液中多种金属离子共存对毛木耳生物吸附能力的影响 [J]. 生态环境, 2008, **17**(6): 1822-1827.
- [18] 高健伟, 张丹, 陈红, 等. 蕈菌菌丝体死细胞对水溶液中微量铅离子的吸附 [J]. 工业用水与废水, 2006, **37**(4): 23-26.
- [19] Davis T A, Volesky B, Vieira R H S F. *Sagassum* seaweed as biosorbent for heavy metals [J]. Water Res, 2000, **34**: 4270-4278.
- [20] Tunali S, Cabuk A, Akar T. Removal of lead and copper ions from aqueous solution by bacterial strain isolated from soil [J]. Chem Eng J, 2006, **115**(3): 203-211.
- [21] Bhattia H N, Mumtaz B, Hanif M A, *et al.* Removal of Zn(Ⅱ) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* lam. (Horseradish tree) biomass [J]. Process Biochem, 2007, **42**: 547-553.
- [22] Uzun H, Bayhan Y K, Kaya Y, *et al.* Biosorption of lead(Ⅱ) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris* [J]. Desalination, 2003, **154**(3): 233-238.
- [23] Fourest E, Roux J C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanism and influence of pH [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1992, **37**(3): 399-403.
- [24] Sag Y, Ozer D, Kutsal T. A comparative study of the biosorption of lead (Ⅱ) ions to *Z. Ramigera* and *R. arrhizus* [J]. Process Biochem, 1995, **30**(2): 169-174.
- [25] Li Q, Wu S, Liu G, *et al.* Simultaneous biosorption of cadmium (Ⅱ) and lead (Ⅱ) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Sep Purif Technol, 2004, **34** (1-3): 135-142.
- [26] Kok K H, Karim M I A, Ariff A. Bioremoval of cadmium, lead and zinc using non-living biomass of *Aspergillus flavus* [J]. Pak J Biol Sci, 2002, **4**(7): 849-853.
- [27] Febriantia J, Kosasiha A N, Sunarsob J, *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies [J]. J Hazard Mater, 2009, **162** (2-3): 616-645.
- [28] Lia X, Xua Q, Hana G, *et al.* Equilibrium and kinetic studies of copper(Ⅱ) removal by three species of dead fungal biomasses [J]. J Hazard Mater, 2009, **165** (1-3): 469-474.
- [29] Tewari N, Vasudevan P, Guha B K, *et al.* Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis* [J]. Biochem Eng J, 2005, **23** (2): 185-192.
- [30] Loukidou M X, Zouboulis A I, Karapantsios T D, *et al.* Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae* [J]. Colloid Surface A, 2004, **242** (1-3): 93-104.
- [31] Kapoor A, Viraraghavan T. Removal of heavy metals from aqueous solution using immobilized fungal biomass in continuous mode [J]. Water Res, 1998, **32**(6): 1968-1977.
- [32] Akar T, Tunali S, Kiran I. *Botrytis cinerea* as a new fungal

- biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions[J]. Biochem Eng J, 2005, **25**(3): 227-235.
- [33] Gupta S, Kumar D, Gaur J P. Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials[J]. Chem Eng J, 2009, **148**(2-3): 226-233.
- [34] Nieboer E, McBryde W A E. Free-energy relationship in coordination chemistry. III. A comprehensive index to complex stability[J]. Can J Chem, 1973, **51**: 2512-2524.
- [35] 陈灿, 王建龙. 重金属离子的生物吸附容量与离子性质之间的关系[J]. 环境科学, 2007, **28**(8): 1732-1737.
- [36] Sag Y, Kutsal T. The simultaneous biosorption of Cr(VI), Fe(III) and Cu(II) on *Rhizopus arrhizus*[J]. Process Biochem, 1998, **33**(5): 571-579.
- [37] Puranik P R, Paknikar K M. Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal systems[J]. Bioresour Technol, 1999, **70**(3): 269-276.
- [38] Tsezos M, Remoudaki E, Angelatou V. A study of the effects of competing ions on the biosorption of metals[J]. Int Biodeter Biodegr, 1996, **38**: 19-29.

第六届国际环境催化大会 (ICEC6, 2010)

第六届国际环境催化大会(6th International Conference on Environmental Catalysis, ICEC6)将于2010年9月12~15日在北京召开. 国际环境催化大会是环境催化领域的高学术水平的会议, 具有很高的国际知名度. 该大会于1995年在意大利比萨首次举行, 随后分别于1998年在美国迈阿密、2001年在日本东京、2005年在德国海德堡、2008年在英国贝尔法斯特举行, 已举办了5届, 在环境催化领域产生了很大影响, 促进了各国研究者之间的合作与交流. 在全球气候变化、环境污染和能源危机等问题引起广泛关注的背景下, 本届大会由中国科学院生态环境研究中心负责主办. 中国科学院大连化学物理研究所李灿院士担任本届大会主席, 中国科学院生态环境研究中心贺泓研究员担任大会组委会共同主席.

本届大会将继承前几届大会的传统, 展示近年来环境催化领域在科学和工程上所取得的最新研究进展, 推进全球环境催化科学的交流及其在环境保护和发展新能源方面的应用, 并为学术界和工业界研究者提供交流和学习的平台. 大会将邀请国内外著名学者和专家就环境催化领域的研究和应用前沿进展做精彩报告, 详细信息请见会议网站 www.icec2010.org 或通过电子邮件与我们联系 info@icec2010.org. 大会组委会诚挚邀请国内外环境催化领域的专家、学者、技术人员和相关企业参加本届大会.

征文范围

- 1) 机动车尾气催化净化最新研究进展;
- 2) 用于空气和水质净化的催化科学和技术;
- 3) 可持续洁净能源转化过程中的催化科学和技术;
- 4) 温室气体的催化消除;
- 5) 涉及绿色化学的催化过程.

征文要求

论文符合主题范围, 且未在国内外学术期刊上正式发表.

论文详细摘要以A4纸不超过1页为宜. 来稿经审阅后将编入会议论文集. 优秀稿件经审稿后将在《Catalysis Today》上发表.

欢迎登陆会议主网页(www.icec2010.org)投稿、注册和查看会议筹备进展情况.

重要日期

2010年3月10日 论文投稿截止期

2010年6月30日 优惠注册截止期

2010年8月30日 酒店预订截止期

联系方式

会议咨询热线: 010-62174061, 62180141

会议网址: www.icec2010.org

秘书处: 北京市海淀区中关村南大街1号, 友谊宾馆苏园写字楼15-303, 100873

中国国际科技会议中心

传真: 010-62180141/2, E-mail: info@icec2010.org

报名办法: 请登录 www.icec2010.org 进行网上注册