

竞争干扰对轮叶黑藻吸附 Pb(II) 的影响

李国新, 颜昌宙*, 薛培英, 李庆召

(中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021)

摘要: 沉水植物处理低浓度重金属废水是一项清洁和廉价的技术。主要研究了不同初始浓度和 pH 条件下, 轮叶黑藻鲜样在单一、二元和三元金属离子体系中对铅离子的生物吸附特征。在单一金属离子体系中, 不同 pH 值条件下的实验结果表明, pH 值在 2.0 ~ 6.0 间变化时, 轮叶黑藻对铅的吸附能力随 pH 值升高而增强, 当初始铅浓度为 250 mg/L 和 pH 为 5.0 时, 铅吸附量可达 44.65 mg/g。在二元和三元金属离子体系中, 铜和锌离子的存在负向干扰轮叶黑藻对铅离子的吸附。在铅和铜二元金属离子体系中, 当溶液中铅和铜的初始浓度分别为 250 mg/L 时, 铅吸附量降低为单一金属离子体系中铅吸附量的 49.29%。轮叶黑藻对铅离子的吸附符合 Langmuir 竞争吸附模型 ($R^2 = 0.966$), 理论最大吸附量 (58.02 mg/g) 与实测值相符, 且模型计算值与实测值平均偏差仅为 15.6%。轮叶黑藻对铅和铜离子的优先吸附实验结果表明, 轮叶黑藻对铅、铜 2 种重金属离子没有优先吸附性能。

关键词: 吸附; 竞争干扰; 铅离子; 轮叶黑藻; Langmuir 竞争模型

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0766-07

Effect of Competitive Interference on the Biosorption of Lead(II) by *Hydrilla verticillata*

LI Guo-xin, YAN Chang-zhou, XUE Pei-ying, LI Qing-zhao

(Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: Using submerged aquatic plant is a cheap and clean technique to remediate heavy metals in wastewaters. Batch experiments were conducted to assess the biosorption characteristics of Pb(II) ions by fresh tissues of *Hydrilla verticillata*. The biosorption of Pb(II) was examined for single, binary and ternary solutions at different initial concentrations and different pH values. The experimental results showed that the biosorption capacity increased with increasing pH from 2.0 to 6.0. The biosorption value reached 44.65 mg/g when initial lead concentration was 250 mg/L and pH = 5. Both Cu(II) and Zn(II) ions were found to have an adverse effect on the biosorption of Pb(II) for binary and ternary solutions. In Pb-Cu binary metal solution, when both initial concentrations of lead and copper ions were 250 mg/L, the biosorption capacity for lead ions was decreased to 49.29% of that in single lead ion solution. The biosorption equilibrium data for the Pb-Cu binary metal solution fitted the Langmuir competitive model well ($R^2 = 0.966$). The theoretical $q_{\max}$ value (58.02 mg/g) was in excellent consistent with that obtained experimentally, and the average relative error between calculated q_e and experimental q_e values was only 15.6%. Comparison between biosorption of Pb(II) and Cu(II) by *H. verticillata* in the binary solution could lead to the conclusion that *H. verticillata* has no preference of Pb(II) over Cu(II).

Key words: biosorption; competitive interference; Pb(II); *H. verticillata*; Langmuir competitive model

生物吸附法是利用廉价的生物材料对重金属进行吸附, 适宜较低质量浓度 (< 100 mg/L) 重金属废水的处理, 并且具有吸附量高、吸附速度快等优点^[1~4]。对植物材料如光叶眼子菜 (*Potamogeton lucens*)、狐尾草 (*Myriophyllum brasiliensis*)、金鱼藻 (*Ceratophyllum demersum*) 等的研究表明: 沉水植物对重金属有很好的吸附能力^[5~12]。目前对重金属离子生物吸附的研究, 主要集中在对单一离子的吸附特性上。在实际含重金属的工业废水中, 往往同时存在多种重金属离子^[13]。目前的文献报道中对溶液中多种重金属离子的竞争研究较少^[14~21], 而且离子竞争没有统一的吸附趋势, 这是因为竞争吸附除受外界因素影响外, 与吸附载体的特性及被吸附离

子的种类、价数等因素有关^[22,23]。同为二价的铅、铜、锌 3 种重金属离子是工业废水中的常见组分, 然而, 目前有关上述重金属离子的竞争干扰对水生植物吸附特征的影响却鲜见报道。

笔者研究了不同竞争干扰条件下, 沉水植物——轮叶黑藻 (*Hydrilla verticillata*) 对重金属铅的等温吸附特征, 以期揭示大型水生植物在多元金属离子体系中的竞争吸附规律。同时, 运用 Langmuir

收稿日期: 2010-03-24; 修订日期: 2010-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20777059) ; 福建省科技计划重点项目 (2010Y0055)

作者简介: 李国新 (1981 ~), 男, 博士, 主要研究方向为城市水环境的生态与修复, E-mail: thomaskiki@163.com

* 通讯联系人, E-mail: czyan@iue.ac.cn

竞争吸附模型进行回归分析,为水生植物对重金属的竞争吸附提供基础数据和模型依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

选取常见的沉水植物——轮叶黑藻作为实验材料。轮叶黑藻在实验室培养 2 周,截取新鲜、健康、形态较一致的约 10 cm 长的顶枝,用 3% 的盐酸溶液浸洗后再用去离子水冲洗,晾干植物表面水分备用。后续实验中对植物材料不再作任何处理。

将分析纯 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成金属离子质量浓度为 1 000 mg/L 的储备液,置于 1 000 mL 容量瓶中备用。

1.2 实验方法

(1) 单一金属离子体系的吸附动力学及 pH 值影响实验

动力学实验中,取初始浓度为 100 mg/L 的铅溶液 100 mL 于 200 mL 锥形瓶中,用 1 mol/L HNO_3 或 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 为 5.0 ~ 6.0,最后加入 1.5 g (以鲜质量计) 沉水植物,将反应器(200 mL 锥形瓶)放在摇床中振荡[200 r/min, (25 ± 1) °C],一定时间后,将锥形瓶内溶液过滤,使植物从溶液中分离。在动力学实验中,取样时间分别为 5 ~ 150 min。在溶液 pH 值影响的实验中,pH 值变化范围为 2.0 ~ 6.0,振荡时间为 120 min。用原子吸收分光光度计(Model SolaarM, Thermo Electron, USA)测定滤液中重金属含量。实验均设置 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重金属的吸附和水解沉淀。对照实验结果表明:锥形瓶的器壁没有吸附重金属,也没有产生水解沉淀现象。

(2) 竞争干扰实验

配制 5 种不同的重金属溶液:① 单一铅;② 铅和定浓度锌的双组分溶液,其中 $c(\text{Zn}) = 30 \text{ mg/L}$;③ 铅和定浓度铜的双组分溶液,其中 $c(\text{Cu}) = 30 \text{ mg/L}$;④ 铅和定浓度铜、锌的 3 组分溶液,其中, $c(\text{Cu}) = 30 \text{ mg/L}$, $c(\text{Zn}) = 30 \text{ mg/L}$;⑤ 铅和变浓度铜的双组分溶液,其中变浓度铜是指初始铜离子浓度与初始铅离子浓度一致。以上 5 种溶液中,铅浓度梯度均为 10、50、100、150、200 和 250 mg/L。同时为比较铜、锌离子对铅吸附量的影响差异,配制重金属溶液如下:初始铅浓度为 100 mg/L,铜、锌离子的浓度梯度分别为 10、50、100、150、200 和 250 mg/L。

取 100 mL 上述溶液分别于 200 mL 锥形瓶中,

在锥形瓶中分别加入 1.5 g (以鲜质量计) 沉水植物,放在摇床中振荡[200 r/min, (25 ± 1) °C], 120 min 后,将锥形瓶内溶液过滤,使植物从溶液中分离,测定滤液中铅离子含量。

(3) 不同浓度铜离子的干扰实验

配制含有 3 种不同浓度铜离子的铅溶液,其中铜离子浓度分别为 10、30、50 mg/L。每种溶液中,铅离子的浓度梯度均为 10、50、100、150、200、250 mg/L。取 100 mL 溶液于 200 mL 锥形瓶中,加入 1.5 g (以鲜质量计) 沉水植物,将反应器(200 mL 锥形瓶)放在摇床中振荡[200 r/min, (25 ± 1) °C], 120 min 后,将锥形瓶内溶液过滤,使植物从溶液中分离,测定滤液中重金属含量。

(4) 优先吸附实验

选择铜和铅溶液进行实验。取 100 mg/L 铅或铜的溶液 100 mL,加入 1.5 g 沉水植物(以鲜质量计),置于摇床中恒温振荡 120 min 后,先移除 50 mL 溶液,再加入 50 mL 第 2 种浓度为 200 mg/L 的金属离子溶液,将新的混合液置于摇床中继续振荡 120 min 后,使植物从混合液中分离,测试 50 mL 移除溶液和最后锥形瓶中溶液的金属离子含量。

1.3 数据处理

实验结果均用平均值表示,标准误差 < 7%。

沉水植物样品对重金属吸附量的计算方法为:

$$q = (c_0 - c_t) \cdot V/m \quad (1)$$

式中, q 为轮叶黑藻对重金属的吸附量, mg/g; c_0 为重金属溶液初始质量浓度, mg/L; c_t 为吸附 t (min) 时间后溶液中的重金属质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为植物样品的干质量, g。

运用 Sigmaplot 10.0 软件非线性回归 Langmuir 竞争吸附模型。

2 结果与讨论

2.1 轮叶黑藻吸附铅的动力学

吸附平衡时间是生物吸附实际应用中最重要参数之一^[24]。研究吸附动力学不仅可以确定生物吸附的反应时间,而且也是反应器设计的重要参数。轮叶黑藻对重金属铅的吸附量随时间变化规律如图 1 所示。

可以发现,轮叶黑藻对铅有较强的吸附能力,且铅的生物吸附量随时间的增加而增大。水体中的铅在接触到沉水植物后迅速被吸附。在反应初期阶段,吸附反应非常迅速,10 min 内约有 73% 的铅离子被吸附,而且此时铅的吸附量 ($q = 40.15 \text{ mg/g}$)

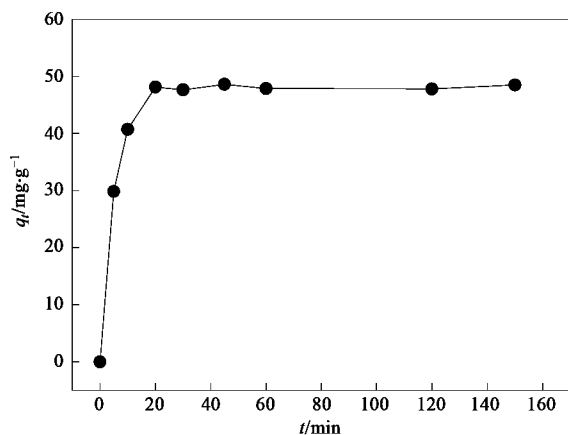


图1 吸附时间对轮叶黑藻吸附铅的影响

Fig. 1 Effect of agitating time on the biosorption of Pb(II) onto *H. verticillata*

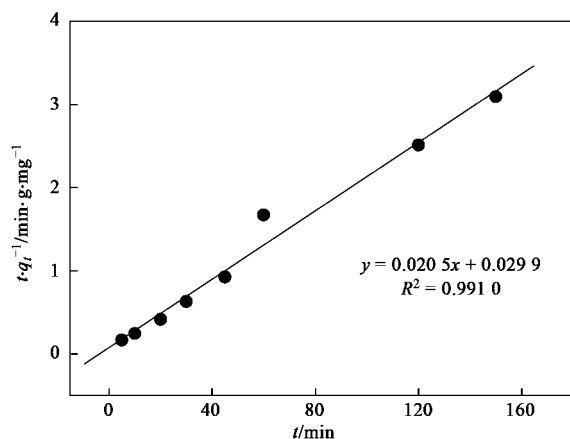


图2 轮叶黑藻吸附重金属铅的伪二级动力学方程线性拟合图

Fig. 2 Linear plot of the pseudo-second order kinetic of the biosorption of Pb(II) onto *H. verticillata*

已达到了82.31%的平衡吸附量。20 min后,吸附量趋于稳定。初期的快速吸附反应可归因于沉水植物表面大量的活性反应位点,随着反应的进行,逐渐被金属离子所占据,反应速率减缓,而且,随着吸附反应的进行,重金属离子的解吸行为增加,最终达到吸附-解吸的平衡。故水体中金属离子浓度逐渐趋于稳定值。为确保吸附反应达到平衡,选取120 min作为吸附的平衡时间。

沉水植物对重金属的吸附可以用伪二级动力学方程来描述,该方程表明重金属的吸附能力与生物吸附剂表面的活性反应位点成正比。伪二级动力学方程为^[25]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

式中, k 为伪二级动力学常数($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$), q_e 为吸附达到平衡时的吸附量(mg/g), q_t 为 t 时刻重金属的吸附量(mg/g)。公式(2)可以变形为^[26]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{q_e^2 k} \quad (3)$$

式中, $q_e^2 k$ 代表开始时的吸附反应速率。以 t/q_t 对 t 作图可得直线方程,其截距为 $1/(kq_e^2)$,斜率为 $1/q_e$,从而可以确定常数 q_e 和 k 。如图2所示,实验数据与模型方程有很好的-致性。对沉水植物轮叶黑藻而言, t/q_t 随 t 的增大而增大,二者呈线性关系,且相关系数可达0.9910,这表明伪二级动力学方程可用于描述沉水植物对重金属铅的吸附动力学特征。从直线的斜率和截距可以分别计算出 q_e (48.78 mg/g)和 k (0.014 g/mg min), q_e 的计算值与实测值(48.49 mg/g)有很好的-致性。

2.2 溶液 pH 值对吸附量的影响

一般认为 pH 值是影响生物吸附最显著的因素^[27~29]。由图3可以看出,pH=5.0时,轮叶黑藻对重金属铅的吸附量(以干质量计,下同)可达44.65 mg/g,而在pH=2.0时,铅吸附量仅为16.93 mg/g,溶液pH对轮叶黑藻吸附重金属铅有较大影响。对绝大多数生物吸附材料而言,在低pH值条件下,生物吸附效果都不理想,究其原因:在低pH值条件下, H_3O^+ 与重金属离子争夺吸附位点,同时阻碍活性基团的解离,致使吸附量较低^[30]。Brooks^[31]指出,当溶液的pH值太低时,质子和金属离子之间存在着很强的竞争吸附,致使金属离子的吸附效率下降。Yin等^[32]和Fourrest等^[33]也提出,在弱酸条件下,一些官能团(如羧基)可以吸附金属离子,但在低pH值条件下时,这些官能团将会质子化,与金属

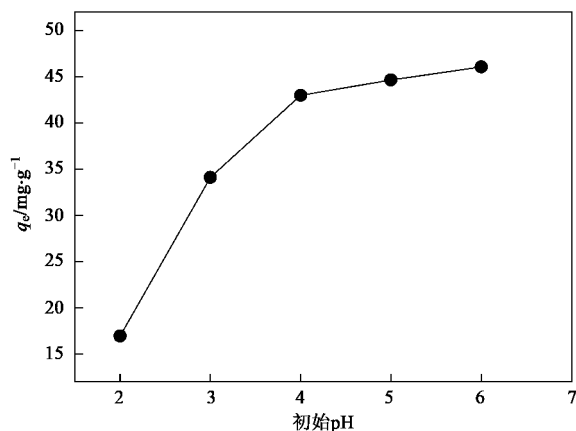


图3 溶液 pH 值对轮叶黑藻吸附铅的影响

Fig. 3 Effect of solution pH on Pb(II) biosorption onto *H. verticillata*

离子产生竞争吸附,使得吸附效率下降。本实验中,当溶液的 pH 值在微酸性(4.0 ~ 6.0)条件下时,重金属吸附效率变化不大,表明用沉水植物处理含铅废水时,对 pH 值的要求不是很严格,这也是将沉水植物用于实际处理过程中的一个优势。一般来讲,实际的重金属废水都是微酸性的,而且从实验结果可知,pH 值为 5.0 时也可取得较好的重金属去除效果。故后续的竞争吸附反应中,控制溶液的初始 pH 值为 5.0 是比较合理的。

2.3 铜、锌竞争干扰对铅吸附的影响

金属离子间的相互竞争会影响沉水植物对重金属离子的吸附量。在不同金属离子和浓度条件下,铜、锌离子对轮叶黑藻吸附铅的影响如图 4 所示。

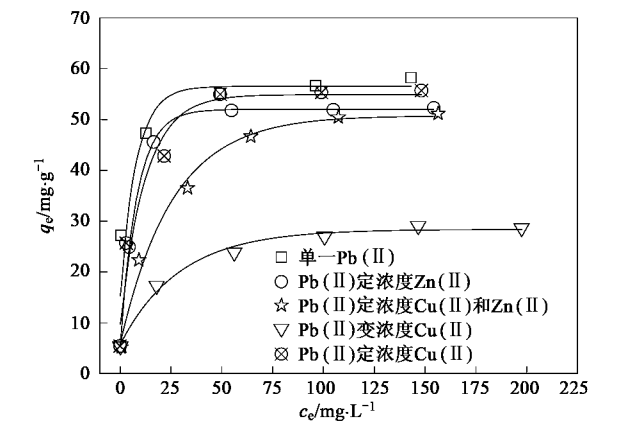


图 4 单一、二元、三元金属离子体系中轮叶黑藻对铅的吸附等温线
Fig.4 Equilibrium isotherm data for Pb(II) biosorption onto *H. verticallata* in single, binary and ternary solutions

对比单一铅、定浓度铜($c_{Cu} = 30\text{ mg/L}$)干扰和定浓度锌($c_{Zn} = 30\text{ mg/L}$)干扰条件下轮叶黑藻对铅的吸附量可以看出:在初始铅浓度为 250 mg/L 时,铅吸附量分别为 58.19 、 55.63 和 52.28 mg/g ,铅吸附量差别不大。方差分析结果也显示,定浓度(30 mg/L)铜或锌干扰条件下铅离子的吸附量与单一铅溶液中的吸附量差异不显著。而在铅和变浓度铜的双组分溶液中(即铜、铅初始浓度相同),其铅吸附量较单一金属离子(铅)体系中轮叶黑藻对铅的吸附量显著降低,二者存在较大差异(当铜初始浓度为 250 mg/L 时,铅吸附量降低为单一铅溶液中吸附量的 49.29%),这表明竞争离子浓度升高,离子竞争能力加强。

轮叶黑藻对金属的吸附能力大小除了自身拥有的一定吸附位点外,也与金属离子竞争吸附位点间的能力有关。在三元金属离子体系中,轮叶黑藻对

金属铅的吸附能力与二元金属离子体系相差不大,这可能是由于铜和锌离子同时存在,铜和锌间的相互竞争减轻了对铅的作用,而且铜和锌离子间也有很多相近之处,如分子量、原子半径及电负性等,具体见表 1 所示。这 2 种性质相近的离子共同竞争沉水植物表面的活性位点,因而共同作用时彼此竞争,并不会显著降低铅离子的吸附量。

表 1 铜、锌和铅的离子特征			
Table 1 Properties of copper, zinc and lead ions			
离子特性	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)
相对分子质量	63.57	65.38	207.21
原子半径 / pm	73	74	119
电负性	1.90	1.65	2.33

为进一步比较铜、锌 2 种金属离子对轮叶黑藻吸附 Pb(II) 的影响差异,考察了 Pb(II) 的初始浓度为恒定值时($c_0 = 100\text{ mg/L}$),在不同浓度铜、锌离子干扰条件下,轮叶黑藻对铅的吸附量,结果如图 5 所示。随着金属干扰离子浓度的增加,轮叶黑藻对铅的吸附量呈下降趋势,且吸附量与干扰离子浓度呈线性关系。对轮叶黑藻吸附铅而言,当铜离子浓度由 10 mg/L 增加到 150 mg/L 时,铅的吸附量由 47.24 mg/g 下降到 16.2 mg/g ,而当锌离子浓度由 10 mg/L 增加到 150 mg/L 时,铅的吸附量由 47.80 mg/g 降低到 18.93 mg/g ,分别降低了 65.71% 和 60.40% 。方差分析结果显示,铜、锌离子对轮叶黑藻吸附铅的干扰差异不显著。

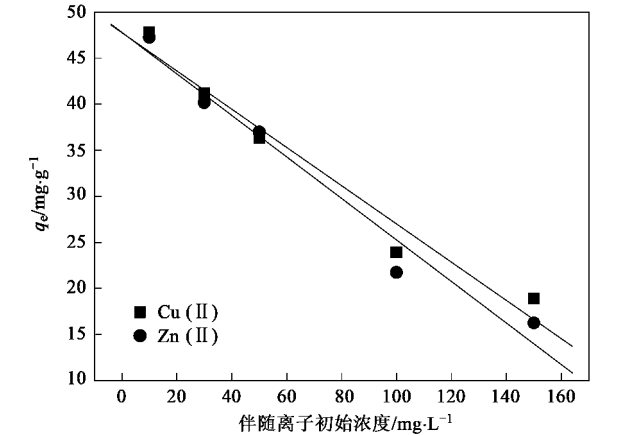


图 5 二元金属离子体系中离子干扰对 Pb(II) 吸附的影响
Fig.5 Effect of co-ions on the biosorption of Pb(II) in a binary solution

2.4 铜和铅离子的优先吸附

为进一步了解沉水植物在二元金属离子体系中对重金属的生物吸附特征,有必要知道吸附剂对重

金属离子是否存在优先吸附性能,即生物吸附剂吸附第 1 种金属(如铅离子)后,对第 2 种重金属(如铜离子)的吸附特性. 沉水植物轮叶黑藻对铅、铜双组分溶液的优先吸附实验结果如表 2 所示.

表 2 轮叶黑藻对 Pb-Cu 双组分溶液的吸附及解吸/mg

Table 2 Adsorption and desorption data for Pb-Cu binary solution by *H. verticillata*/mg

项目	Pb(II)	Cu(II)
初始量	9. 94	9. 97
先加入离子的吸附总量	8. 55	4. 24
先加入离子的解析总量	2. 71	0. 90
后加入离子的吸附总量	1. 58	5. 42

由表 2 可以看出,当第 2 种重金属离子(铜)加入溶液后,第 1 种重金属离子(铅)在溶液中浓度会增大,这表明在竞争干扰条件下,部分已吸附的重金属会发生离子的解吸,而后加入的离子会被沉水植物所吸附,产生离子交换作用. 对轮叶黑藻先吸附铅、后吸附铜溶液而言,初始铅吸附总量为 8. 55 mg (0. 041 3 mmol),添加铜离子溶液后,铅的解吸总量为 2. 71 mg (0. 013 1 mmol),铜的吸附总量则为 1. 58 mg (0. 024 8 mmol). 后加入金属离子的吸附总量的摩尔数一般略大于先加入重金属离子的解吸总量,究其原因,则是后加入的重金属离子浓度较高,竞争作用略大,增加了沉水植物轮叶黑藻对其的吸附量.

为避免浓度差异带来的吸附量变化,为此考察了相同初始质量浓度时,沉水植物轮叶黑藻对铜和铅离子的吸附量,结果如图 6 所示.

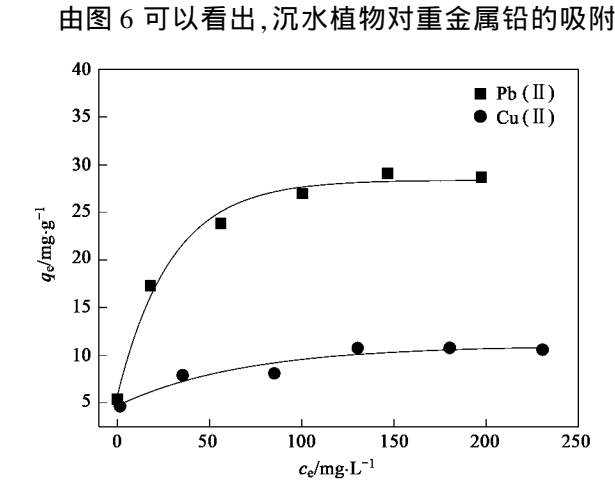


图 6 同等初始浓度下轮叶黑藻对铅和铜离子的吸附

Fig. 6 Biosorption values of lead and copper onto *H. verticillata* with the same initial concentration

量较大,但 2 种重金属被吸附的摩尔数是比较接近的. 对吸附剂而言,二元金属离子体系是否具有优先吸附的差异可以用分配系数 α_B^A 来表示,其定义公式为:

$$\alpha_B^A = \frac{q_A \cdot c_B}{(q_B \cdot c_A)} \tag{4}$$

式中,如果 $\alpha_B^A > 1$,表明 A 离子在被吸附剂吸附的过程中,存在吸附优势. 相反,如果 $\alpha_B^A < 1$,表明 B 离子存在吸附优势. 计算结果显示, α_{Cu}^{Pb} 近似为 1,这表明在铅和铜二元金属离子体系中,沉水植物轮叶黑藻对铅、铜 2 种重金属离子并没有产生优先吸附现象.

2.5 Langmuir 竞争吸附模型

不同铜离子浓度干扰条件下(10、30 和 50 mg/L),沉水植物轮叶黑藻对铅的吸附量如图 7 所示. 在 Cu(II)浓度为 50 mg/L 时,与 Cu(II)浓度 10 mg/L 时相比,轮叶黑藻对铅的吸附量下降了 23. 80%,表明竞争离子浓度升高,竞争作用加强. 在 c_{Cu} 分别为 10 和 30 mg/L 时,各平衡浓度下轮叶黑藻对铅的吸附量变化不大,表明在铜离子浓度较低时,铜离子对铅吸附的干扰作用较弱. 这是因为在铜离子浓度较低时,铜离子的吸附不至于大大占据铅的活性吸附位点,显著减少铅的吸附量. 而当铜浓度升高到 50 mg/L 时,铅吸附量显著降低,铜离子对铅吸附的干扰作用增强.

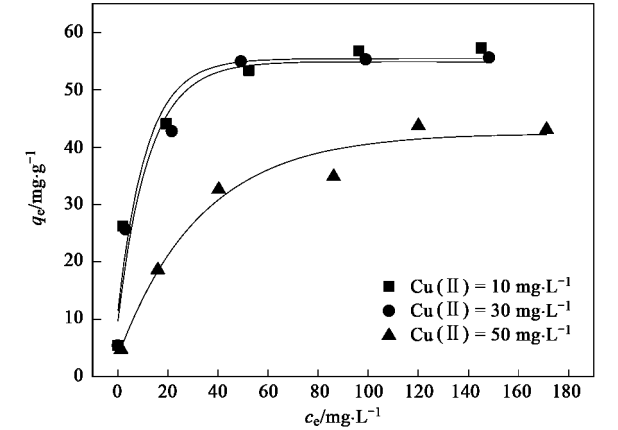


图 7 不同铜离子浓度条件下轮叶黑藻对铅离子的吸附量

Fig. 7 Lead biosorption onto *H. verticillata* under different concentration of copper ions

Langmuir 吸附模型是最常用的等温吸附模型之一,但其通常只能对单一组分或是固定 pH 值条件下的吸附进行拟合,即不考虑其他离子竞争干扰而产生的影响. 一些研究^[34~36]在 Langmuir 公式的基

础上,考虑到多组分条件下的吸附,对 Langmuir 公式进行变形,利用竞争模型对吸附数据进行拟合.在不考虑离子价态对吸附影响的情况下,Langmuir 竞争吸附模型为:

$$q = \frac{(q_{\max}/K_m) \cdot c_f[M_1]}{1 + (1/K_1) \cdot c_f[M_1] + (1/K_2) \cdot c_f[M_2]}$$

(5)

式中, $q_{\max}$ 为理论最大吸附量,mg/g; $c_f[M]$ 为金属离子浓度,mg/L; K_1 和 K_2 均为模型参数,mg/L. 模型拟合结果见表 3 所示.

表 3 Langmuir 竞争吸附模型拟合结果

参数	S. E.	C. V. /%	R^2
$q_{\max} = 58.02 / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	1.28×10^{-2}	4.57	0.966
$K_1 = 10.35 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.71×10^{-3}	3.58×10^{-2}	
$K_2 = 0.13 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.57×10^{-2}	12.08	

由表 3 可知,对轮叶黑藻吸附铅而言,模型拟合的相关系数为 0.966,这表明该模型能很好地拟合出铜竞争干扰条件下沉水植物轮叶黑藻对铅的吸附,最大吸附量 $q_{\max}$ (58.02 mg/g,即 0.28 mmol/g) 与实验所得数据较吻合.标准偏差和离散系数反映该参数的拟合结果, $q_{\max}$ 的标准偏差 (S. E. = 1.28×10^{-2}) 较小,且离散系数 (C. V.) < 5%,这表明用该公式计算的吸附量与实测值偏差不超过 5%. 较低的 K_1 和 K_2 值表明轮叶黑藻对重金属 Pb(II) 和 Cu(II) 均有很强的吸附能力.

为进一步验证 Langmuir 竞争吸附模型对沉水植物重金属吸附量计算的准确性,运用模型的拟合参数,计算不同浓度条件下,轮叶黑藻对重金属 Pb(II) 的吸附量,与实测值对比结果如图 8 所示.模型计算值与实测值均匀分布于直线 $y = x$ 两侧,且平均偏差仅为 15.6%,计算值与实测值间有较好的一致性.

3 结论

- (1)沉水植物轮叶黑藻对单一Pb(II) 的吸附结果表明,吸附反应在 20 min 内达到平衡,且吸附过程符合伪二级动力学模型,相关系数 R^2 可达 0.991 0.
- (2)沉水植物轮叶黑藻对 Pb(II) 的吸附量随 pH 值的升高而增加. pH = 2.0 且初始浓度为 100 mg/L 时,Pb(II) 的吸附量为 16.93 mg/g,溶液中 Pb(II) 的去除率仅为 31.01%. 而当 pH 为 5.0 时,

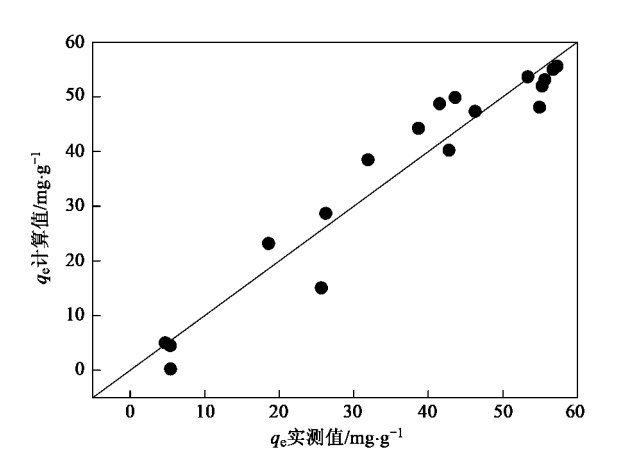


图 8 模型预测值的精度

Fig. 8 Precision of model prediction

Pb(II) 吸附量可达 44.65 mg/g,Pb(II) 的去除率则可达 81.77%.

(3)铜和锌离子的存在负向干扰轮叶黑藻对 Pb(II) 离子的吸附,但铜和锌离子干扰的差异不显著.在三元金属离子体系中,沉水植物轮叶黑藻对金属Pb(II) 的吸附能力与二元金属离子体系相差不大,这可能是由于铜和锌离子同时存在,铜和锌离子间的相互竞争减轻了对 Pb(II) 的作用.

(4)在 Pb(II) 和 Cu(II) 的优先吸附实验中,吸附顺序对重金属的吸附无明显影响,且分配系数近似为 1,这表明在 Pb(II) 和 Cu(II) 二元金属离子体系中,沉水植物轮叶黑藻对 Pb(II) 和 Cu(II) 并没有产生优先吸附现象.

(5)与 Cu(II) 浓度 10 mg/L 相比,当 Cu(II) 浓度为 50 mg/L 时,轮叶黑藻对 Pb(II) (初始浓度 250 mg/L) 的吸附量下降了 23.80%,表明竞争离子浓度升高,其竞争作用加强. Langmuir 竞争吸附模型的回归分析结果显示,模型相关系数 (R^2) 可达 0.966, q_e 计算值与实测值较为一致(平均偏差为 15.6%),表明 Langmuir 竞争吸附模型可以很好地预测竞争干扰条件下轮叶黑藻对重金属 Pb(II) 的吸附量.

参考文献:

[1] 赵雪涛,郝洪文. 锯末对 Cu^{2+} 的吸附特性研究[J]. 环境科学,2010,**31**(1):217-222.

[2] Handan U, Ozkan A, Ergun Y. Copper (II) and zinc (II) biosorption on *Pinus sylvestris* L. [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,**161**: 1040-1045.

[3] Wang X S, Li Z Z, Sun C. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: marine macroalgae and agricultural by-products [J]. Journal of Hazardous Materials,

- 2008, **153**: 1176-1184.
- [4] 雷超,孙小梅,余军霞,等. 戊二醛交联酵母菌对 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 的吸附行为 [J]. 环境科学研究, 2008, **21** (6): 206-210.
- [5] Martins R J E, Pardo R, Boaventura R A R. Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness [J]. Water Research, 2004, **38**: 693-699.
- [6] Chakravarty S, Mohanty A, Sudha T N. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (*Aegle marmelos*) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **173**: 502-509.
- [7] Schneider I A H, Rubio J. Sorption of heavy metal ions by the non-living biomass of freshwater macrophytes [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**: 2213-2217.
- [8] 曾阿妍, 颜昌宙, 金相灿, 等. 金鱼藻对 Cu^{2+} 的生物吸附特征 [J]. 中国环境科学, 2005, **25** (6): 691-694.
- [9] 颜昌宙, 曾阿妍, 金相灿, 等. 沉水植物轮叶黑藻和穗花狐尾藻对 Cu^{2+} 的等温吸附特征 [J]. 环境科学, 2006, **27** (6): 1068-1072.
- [10] 彭克俭, 秦春, 游武欣, 等. 沉水植物须根眼子菜 (*Potamogeton pectinatus*) 对镉、铅的吸附特性 [J]. 生态环境, 2007, **16** (6): 1654-1659.
- [11] Keskinan O, Goksu M Z L, Yuceer A. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*) [J]. Process Biochemistry, 2003, **39**: 179-183.
- [12] Keskinan O, Goksu M Z L, Basibuyuk M. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*) [J]. Bioresource Technology, 2004, **92**: 197-200.
- [13] Liu C, Bai R, Ly Q S. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms [J]. Water Research, 2008, **42**: 1511-1522.
- [14] Pagnanelli F, Trifoni M, Beolchini F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems [J]. Process Biochemistry, 2001, **37**: 115-124.
- [15] Aksu Z, Acikel U, Kabasakal E. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge [J], Water Research, 2002, **36**: 3063-3073.
- [16] Mohan D, Singh P K. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste [J]. Water Research, 2002, **36**: 2304-2318.
- [17] Benguella B, Benaissa H. Effect of competing cations on cadmium biosorption by chitin [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, **20**: 143-150.
- [18] Yan G Y, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii* [J]. Water Research, 2003, **37** (18): 4486-4496.
- [19] Li Q B, Wu S T, Liu G. Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Separation and Purification Methods, 2004, **34**: 135-142.
- [20] Aksu Z, Donmez G. Binary biosorption of cadmium (II) and nickel (II) onto dried *Chlorella vulgaris*: co-ion effect on mono-component isotherm parameters [J]. Process Biochemistry, 2006, **41**: 860-868.
- [21] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究 [J]. 土壤肥料, 2000, **3**: 10-15.
- [22] Sar P, Kazy S K, Dsouza S F. Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent [J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2004, **54** (2/3): 193-202.
- [23] Gadd G M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, **84**: 13-28.
- [24] Levankumar L, Muthukumaran V, Gobinath M B. Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solutions by *Ocimum americanum* L. seed pods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161**: 709-713.
- [25] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, **34**: 451-465.
- [26] Schiewer S, Balaria A. Biosorption of Pb^{2+} by original and protonated citrus peels: equilibrium, kinetics, and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **146**: 211-219.
- [27] Basci N, Kocadagistan E, Kocadagistan B. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell [J]. Desalination, 2004, **164**: 135-140.
- [28] Wang X S, Qin Y. Removal of Ni (II), Zn (II) and Cr (VI) from aqueous solution by *Alternanthera philoxeroides* biomass [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **B138**: 582-588.
- [29] Qi B C, Aldrich C. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**: 5595-5601.
- [30] 马静. 天然植物材料作为吸附剂处理低浓度重金属废水的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [31] Brooks C S. Metal recovery from industrial wastes [J]. Journal of Metals, 1986, **38**: 50-57.
- [32] Yin P, Yu Q, Jin B. Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass culture from starch wastewater [J]. Water Research, 1999, **33**: 1960-1963.
- [33] Fourest E, Roux J. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by product: mechanism and influence of pH [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1992, **37**: 399-403.
- [34] Ma W, Tobin J M. Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass [J]. Water Research, 2003, **37**: 3967-3977.
- [35] Ma W, Tobin J M. Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium [J]. Biochemical Engineering Journal, 2004, **18**: 33-40.
- [36] Apiratikul R, Pavasant P. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera* [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, **119**: 135-145.