

游离和固定化香菇废弃菌柄处理含铅废水的比较研究

马 培¹, 谷保祥^{1*}, 张 丹², 曹志林¹, 张建云¹

(1. 河南工程学院 资源与环境学院, 郑州 450000; 2. 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

摘 要:本研究针对水体中常见的铅污染问题, 资源化利用香菇废弃菌柄, 以聚乙烯醇-海藻酸钠(PVA-SA)为包埋剂制成廉价且易于工业应用的固定化香菇小球, 对含 Pb^{2+} 重金属废水进行净化处理。研究了环境因素包括吸附时间、pH、 Pb^{2+} 的初始浓度和共存离子对香菇固定化前后 Pb^{2+} 吸附性能的影响。结果表明, 固定后的香菇对 Pb^{2+} 的平衡吸附时间变长了(7 h>1 h); 最适宜 pH 值范围不变(5~7); 共存离子 Cd^{2+}/Cu^{2+} 对固定化香菇 Pb^{2+} 的吸附抑制作用较小, 对游离香菇 Pb^{2+} 的吸附抑制作用较强。热力学分析表明, Freundlich 模型能较好地描述游离和固定化香菇对 Pb^{2+} 的等温吸附过程, 固定化香菇对 Pb^{2+} 的理论最大吸附量明显高于游离香菇的理论最大吸附量($943\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}>14.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。模拟二级动力学模型能最好地描述游离和固定化香菇对 Pb^{2+} 的动力学吸附过程。扫描电镜观察显示, Pb^{2+} 可以和香菇小球表面相互作用, 以 Pb^{2+} 沉淀的形式被吸附。红外光谱研究发现, 在固定化香菇小球吸附 Pb^{2+} 的过程中香菇细胞壁上的-OH、-CO、-CO-NH 及 PVA 发挥了作用。

关键词:固定化技术; 铅; 竞争吸附; 吸附机理

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)03-0653-08 doi:10.11654/jaes.2013.03.036

Comparative Study on Treating Wastewater Containing Lead by Free and immobilized *Lentinus Edodes* Residue

MA Pei¹, GU Bao-xiang^{1*}, ZHANG Dan², CAO Zhi-lin¹, ZHANG Jian-yun

(1. Hennan Institute Engineering, Zhengzhou 410000, China; 2. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Conservancy, Chengdu 610041, China)

Abstract: To investigate a cheap and practical absorbing material, *Lentinus edodes* residue was immobilized by polyvinyl alcohol-Na-alginate (PVA-SA) for Pb^{2+} removal in wastewater. The biosorption of Pb^{2+} was examined on the effect of time, initial Pb^{2+} concentrations, pH values and co-existing ions. The results showed that immobilized *L. edodes* residue had a longer operation time (7 h) than the free *Lentinus Edodes* (1 h). Both Cd^{2+} and Cu^{2+} had an adverse effect on the biosorption of Pb^{2+} on both the free *L. edodes* and the immobilized *L. edodes*, while the adverse effect was minor on the immobilized *L. edodes* and serious on the free *L. edodes*. The biosorption equilibrium data for both free and immobilized *L. edodes* fitted the Freundlich model well, the theoretical adsorption capacity of Pb^{2+} on immobilized *L. edodes* ($943\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) was far higher than that on the free *L. edodes* ($14.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Pseudo-second-order model well fitted Pb^{2+} biosorption kinetics of the immobilizing *L. edodes* and the free *L. edodes*. The Scanning Electron Microscope observation demonstrated that Pb^{2+} can form crystal through interaction with the *L. edodes* and infrared spectrum analysis revealed that such functional groups as -OH, -CO, -CO-NH on *L. edodes* and PVA played an important role on Pb^{2+} biosorption on immobilized *L. edodes*.

Keywords: immobilization; Pb^{2+} ; competitive biosorption; biosorption mechanism

生物吸附与其他同类技术相比具有处理效率高、pH 值和温度条件范围宽、投资小, 运行费用低、无二次污染等优点, 因此, 生物吸附技术在处理重金属污

染和回收贵重金属方面有广阔的应用前景^[1-3]。但目前由于游离生物吸附剂颗粒小, 与水溶液分离难、易于流失等缺点, 极大限制了生物吸附技术在处理实际工业废水的应用。20 世纪 80 年代兴起的固定化微生物技术, 不仅可大幅度提高微生物浓度、增加抗毒和耐受力, 而且克服了游离生物吸附剂固液分离难、易于流失等缺点, 在废水处理领域有着广阔的应用前景,

收稿日期: 2013-01-05

基金项目: 2011 河南省科技攻关(112102310554)

作者简介: 马 培(1983—), 女, 讲师。E-mail: map55912@163.com

* 通信作者: 谷保祥 E-mail: henangbx@yahoo.com.cn

受到广泛关注^[4-6]。

因许多蘑菇都具有较强的重金属富集能力,尤其是对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的积累量大大超过绿色植物^[7-9],但国内仅有少量关于利用蘑菇子实体净化重金属废水的研究报道^[10-12]。张丹等^[10]利用香菇废弃部分成功地用于低浓度的重金属废水的处理之中。香菇废弃菌柄廉价易得,死亡细胞不受固定材料毒性的限制、易于解吸,且废弃后可以直接填埋处理,不会产生二次污染,是重金属废水处理工艺中的理想材料之一。

本文运用聚乙烯醇-海藻酸钠(PVA-SA)固定香菇(*Lentinus edodes*)废弃菌柄,研究对比了吸附时间、溶液的 pH 值、 Pb^{2+} 初始质量浓度和共存离子的存在对香菇固定化前后 Pb^{2+} 吸附能力的影响,并对香菇固定化前后 Pb^{2+} 的吸附行为进行动力学和热力学分析,运用扫描电镜和红外光谱分析仪对香菇固定化前后吸附 Pb^{2+} 的机理进行了深入探讨,为香菇废弃物净化含 Pb^{2+} 工业废水的实用化提供一些技术参数和其机理研究提供有益的借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

吸附材料的生物组分准备:将香菇成熟子实体附着有培养料的菌柄非食用部分剪下洗净,于恒温干燥箱中(50 ± 2)℃烘干至恒重,取出冷却,用粉碎机粉碎后作为吸附材料的生物组分,放入广口瓶备用。

固定化吸附剂的制备:称 5 g PVA 和 1 g SA,倒入装有 100 mL 蒸馏水的烧杯中,加热搅拌溶解,冷却至 45~50 ℃,加入 3 g 香菇粉使菌粉质量浓度为 $3\text{ g}\cdot 100\text{ mL}^{-1}$,混合均匀,成为菌藻混合物。用装有 7~9 号针头的注射器将菌藻混合物挤入含 $2\text{ g}\cdot 100\text{ mL}^{-1}$ CaCl_2 的饱和 H_3BO_3 溶液中,不断搅拌成菌藻吸附剂小球,静置固定 24 h 后用蒸馏水洗净,然后在烘箱中(50 ± 2)℃恒温干燥至恒重,放入广口瓶中备用。

1.2 实验方法

(1)吸附动力学试验/吸附时间影响试验:称取 200 mg 香菇小球、100 mg 香菇粉放入 Pb^{2+} 质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 6 的溶液(25 mL)中,分别在室温下振荡吸附 1、3、5、10、30、50、60、80、100、140、180、240、300、360、420、480、540 min,中速定性滤纸过滤,原子吸收光谱仪(AAS)测定滤液中 Pb^{2+} 的浓度。

(2)pH 值吸附影响试验:取质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液 25 mL,加入 200 mg 香菇小球、100 mg 香

菇粉,溶液 pH 值设置为 1、2、3、4、5、6 和 7,室温下香菇小球振荡吸附 7 h 和香菇粉振荡吸附 1 h (即吸附平衡时间)。

(3)吸附热力学试验/ Pb^{2+} 初始浓度影响试验:配制 Pb^{2+} 的浓度分别为 5、10、20、40、60、80、100、120 $\text{mg}\cdot \text{L}^{-1}$,取 25 mL 于 250 mL 具塞三角瓶内;称取 200 mg 香菇小球、100 mg 香菇粉,调节 Pb^{2+} 标准液 pH 值 6,于 25 ℃下恒温分别振荡吸附 7 h (香菇小球)和 1 h (香菇粉)。

(4)干扰吸附试验:取 Pb^{2+} 质量浓度 $10\text{ mg}\cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 25 mL,分别改变溶液 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 质量浓度为 0、1、5、10、30 $\text{mg}\cdot \text{L}^{-1}$,pH=6,加入 200 mg 小球、100 $\text{mg}\cdot \text{L}^{-1}$ 菌粉,室温下分别振荡吸附 7 h (香菇小球)和 1 h (香菇粉)。

(5)吸附剂的扫描电镜和红外光谱测试:将香菇粉、PVA-SA 小球和吸附 Pb^{2+} 前后的 PVA-SA 香菇小球干燥、碾碎,用 JSM-5900LV 型扫描电镜(日本电子公司)观察样品表面微观特征;将香菇粉,吸附 Pb^{2+} 前后的 PVA-SA 香菇小球干燥磨成粉,KBr 压片后用 NEXUS 670 型 FTIR 光谱仪(美国尼高力仪器公司)进行红外光谱测定。

以上试验均重复 3 次,生物量均以干重计。

2 结果和讨论

2.1 pH 值对吸附的影响

由于溶液 pH 值强烈影响细胞表面的金属吸附位点和金属离子的化学状态和物种分布,直接影响如水解、有机或无机配体的络合作用、氧化还原反应、沉淀反应等,因此溶液的 pH 值是影响金属离子吸附的重要因子。图 1 显示,游离香菇和固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附率均随着 pH 值的增加而逐渐增加。在 pH 1~5 的范围内, Pb^{2+} 的吸附率增加较快,游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附率从 17%增至 70%,吸附量从 $0.7\text{ mg}\cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $1.7\text{ mg}\cdot \text{g}^{-1}$;固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附率从 23%增加到 98%,吸附量从 $0.2\text{ mg}\cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1.1\text{ mg}\cdot \text{g}^{-1}$ 。当 pH 值超过 5, Pb^{2+} 的吸附率不再增加,香菇固定化前后吸附 Pb^{2+} 的适宜 pH 值范围均为 5~7。出现上述情况的原因是:在低 pH 值的情况下, H^+ 与 H_2O 结合生成 H_3O^+ 占据大量的吸附活性点,从而阻止 Pb^{2+} 与吸附活性点的接触,导致吸附量较低;随着 pH 值的增加, H^+ 浓度降低,吸附活性点被释放, Pb^{2+} 的吸附量自然增加^[13]。pH 值过高也不利于 Pb^{2+} 的吸附,如当 $\text{pH}>7$, Pb^{2+} 会产生氢氧化物沉淀,从而使生物吸附无法顺利进行,因此

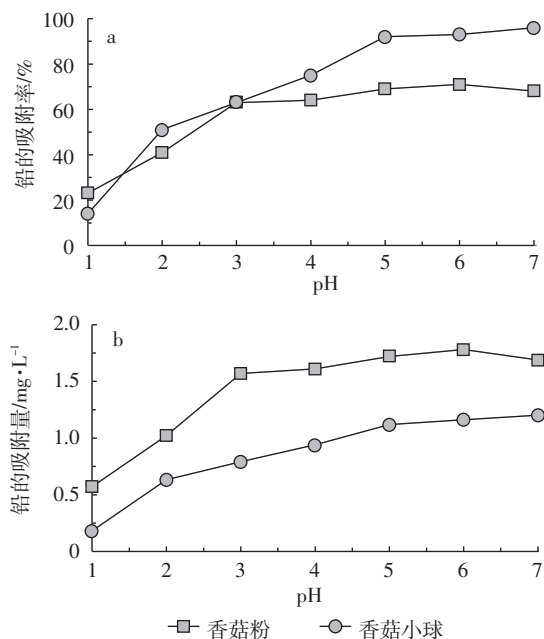


图1 溶液 pH 值对铅生物吸附的影响

Figure 1 The effect of pH on lead biosorption by the free and the immobilized *L. edodes*

本研究将溶液 pH 设置为 1~7。

2.2 吸附时间的影响

重金属生物吸附通常在几分钟、几十分钟甚至几小时内快速完成,图 2 显示香菇固定化前后对 Pb^{2+} 的吸附平衡过程。可以观察到两种吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附曲线有相同的趋势,即随着吸附时间的延长,吸附量先快速增加,然后缓慢上升至出现平台。在吸附发生的前 10 min 内,游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附率迅速增加,10 min 之后增加速度逐渐减缓,1 h 之后达到最大吸附率 74%。香菇粉对 Pb^{2+} 的吸附基本在前 60 min 内

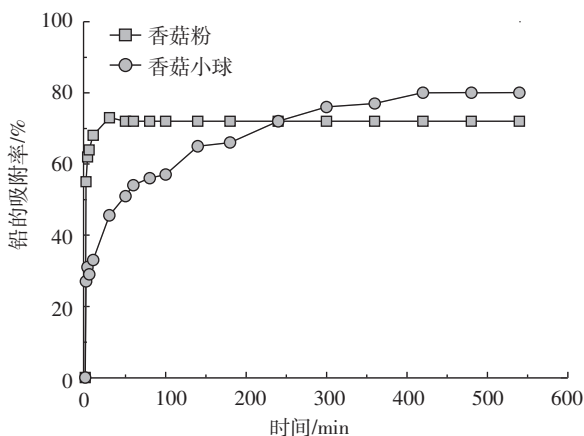


图2 吸附时间对铅吸附的影响

Figure 2 The effect of time on lead biosorption by the free and the immobilized *L. edodes*

完成,说明吸附过程不受外部传质扩散的影响,这可能是因为香菇粉是死细胞,对 Pb^{2+} 的吸附主要依靠香菇细胞壁上官能团的配位络合和离子交换来完成的。在吸附发生的前 100 min 内,固定化香菇小球对 Pb^{2+} 的吸附率迅速增加至 55%;100 min 之后,固定化香菇小球对 Pb^{2+} 的吸附率缓慢增加,直到 7 h 时,达到最大吸附率为 79%。在最初阶段,吸附剂表面的剩余力很多,有利于从周围介质中捕获更多的吸附质,使其平衡力场得以补偿。固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附平衡时间明显变长了,这可能是因为固定化香菇小球在吸附 Pb^{2+} 的过程中不仅要经历金属离子的外部扩散过程,而且还要经历金属离子由小球表面扩散至小球内部的内部传质过程。香菇固定化后对 Pb^{2+} 的平衡吸附时间延长了,这可能一方面因为固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附还要经历内部传质过程,故延长了吸附平衡时间。如何改进固定化后香菇小球的通透性,缩短平衡时间是我们需要进一步研究的问题。

2.3 Pb^{2+} 初始浓度的影响

从图 3 可知,随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加,游离香菇和固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附量均呈线性增加的趋势。当 Pb^{2+} 浓度 $> 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后,游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附量不再增加,达到吸附平衡状态,最大平衡吸附量为 $8.30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附量随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加而线性增加,当 Pb^{2+} 的初始浓度为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,香菇小球对 Pb^{2+} 的吸附量为 $14.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当金属离子初始浓度增加时,金属离子的浓度梯度促进了金属离子向香菇细胞壁扩散,使吸附量增加;但这种增加不会无限制地持续下去,随着菌粉细胞壁表面活性点趋于饱和,吸附量的增加逐渐减慢,

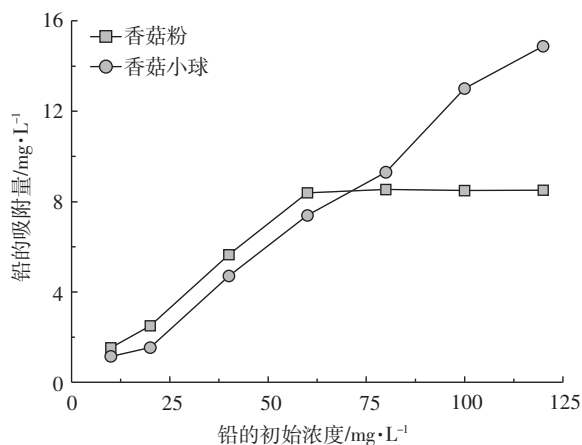


图3 铅初始浓度对铅吸附量的影响

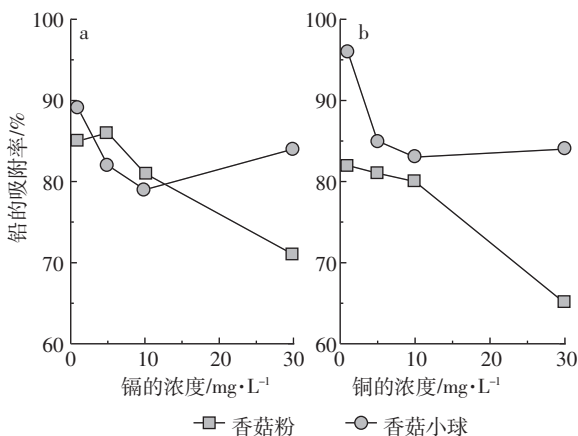
Figure 3 The effect of lead initial concentration on lead biosorption by the free and the immobilized *L. edodes*

直至达到饱和。从图3可以看出,当 Pb^{2+} 的初始浓度在 $0\sim 120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内增加时,固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附未达到饱和,其对 Pb^{2+} 的饱和吸附量明显高于游离香菇的。香菇小球内外 Pb^{2+} 的浓度梯度使 Pb^{2+} 通过物理扩散方式进入香菇小球内部,而不仅吸附于香菇小球表面,故增大了香菇小球对 Pb^{2+} 的吸附量^[14]。

2.4 共存离子的影响

实际废水中往往含有多种不同的金属离子,因此研究多种离子共存状态下的生物吸附性能非常必要。由于生物吸附主要依靠生物细胞壁表面的化学基团完成,因此对含有两种或两种以上金属离子的溶液,若不同种金属能被同一基团吸附,则其间的竞争就会不可避免的发生,这会导致某一种金属的吸附量较其单独存在时减少,若不同种金属被不同的化学基团吸附,则某一种金属的吸附量较其单独存在时没有显著的变化^[14-16]。

当向 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液中加入不同量的 Cd^{2+} 时, Pb^{2+} 的吸附率发生了明显的变化,见图4a。当 Cd^{2+} 浓度小于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,游离香菇和固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附率均随着 Cd^{2+} 浓度的增加而降低。如当 Cd^{2+} 浓度从 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,香菇小球对 Pb^{2+} 的吸附率从90%降低至79%,游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附率从85%降低至70%;继续增加 Cd^{2+} 浓度至 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附率反而略有增加,游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附率则迅速降低,当 Cd^{2+} 浓度增至 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,香菇小球对 Pb^{2+} 的吸附率增至84%,游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附率降低至68%。当向 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液中加入不同量的 Cu^{2+} 时,游离香菇和固定



a. 镉离子对铅吸附的影响; b. 铜离子对铅吸附的影响

图4 共存离子对铅吸附的影响

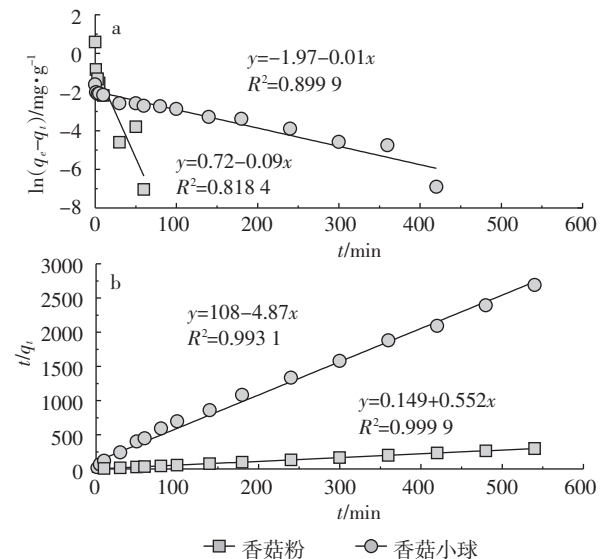
Figure 4 The effect of co-existing metal ion on lead biosorption by the free and the immobilized *L.edodes*

化香菇对 Pb^{2+} 的吸附行为呈现不同的变化,见图4b。当 Cu^{2+} 浓度不超过 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附率迅速降低,游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附率降低缓慢;但当 Cu^{2+} 浓度继续增加,固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附率维持在84%,游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附率则迅速降低至63%。可见 Cu^{2+} 浓度较高时,对游离香菇吸附 Pb^{2+} 有较强的抑制作用,但对香菇小球吸附 Pb^{2+} 的抑制作用较小。目前,对于多种离子间的竞争吸附研究还处于初期阶段,还没有一个较好的数学模型来描述。

2.5 吸附机理研究

2.5.1 吸附动力学研究

为了深入了解香菇吸附重金属离子 Pb^{2+} 的机理和规律,本研究用模拟一级动力学方程(Pseudo first-order equation)和模拟二级动力学方程(Pseudo second-order equation),拟合结果见图5。比较拟合结果的线性相关系数 R^2 可知,模拟二级动力学方程和实验数据拟合度最好,相关系数 R^2 分别达到0.9999和0.9931。这是因为模拟一级动力学模型在拟合之前需要知道 q_e 值,但在实际过程中,真正达到平衡需要很长时间,因此不可能准确测得其平衡吸附量,所以,模拟一级模型常只适合初级阶段的动力学描述,而不可能准确描述吸附的全过程^[17]。相比之下,模拟二级动力学模型包含了吸附的外部传质、表面吸附和内部扩散全过程,更真实全面地反映了金属离子在游离和固定化香菇上的吸附行为^[18]。



(a) 模拟一级动力学模型拟合; (b) 模拟二级动力学模型拟合

图5 游离香菇和固定化香菇吸附铅的动力学模型

Figure 5 The biosorption dynamics of lead by the free and the immobilized *L.edodes*

2.5.2 吸附热力学研究

合适的吸附模型对优化吸附过程研究具有重要意义,Langmuir, Freundlich 和 D-R^[19-20]等温吸附模型是被广泛应用于数据分析中的热力学模型。

表 1 给出了等温吸附模型拟合游离香菇和香菇小球吸附 Pb^{2+} 的等温吸附的结果。Langmuir 和 Freundlich 两种吸附模型均能够很好地拟合游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附过程,相关系数 R^2 分别为 0.993 9 和 0.979 4。从 Langmuir 模型拟合结果可以看出,游离香菇对 Pb^{2+} 的最大吸附量可达 $73.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Freundlich 模型拟合结果中, $0 < (1/n) < 1$ 表示香菇粉在实验条件下吸附 Pb^{2+} 较易; D-R 模型拟合游离香菇对 Pb^{2+} 的等温吸附过程结果比较差,相关系数 R^2 仅有 0.750 2。Langmuir 等温吸附模型对香菇小球吸附 Pb^{2+} 的拟合结果显示,理论最大吸附量 q_m 为负值,因此 Langmuir 等温吸附模型不适合用于描述香菇小球对 Pb^{2+} 的吸附过程。Freundlich 模型拟合香菇小球对 Pb^{2+} 的等温吸附过程

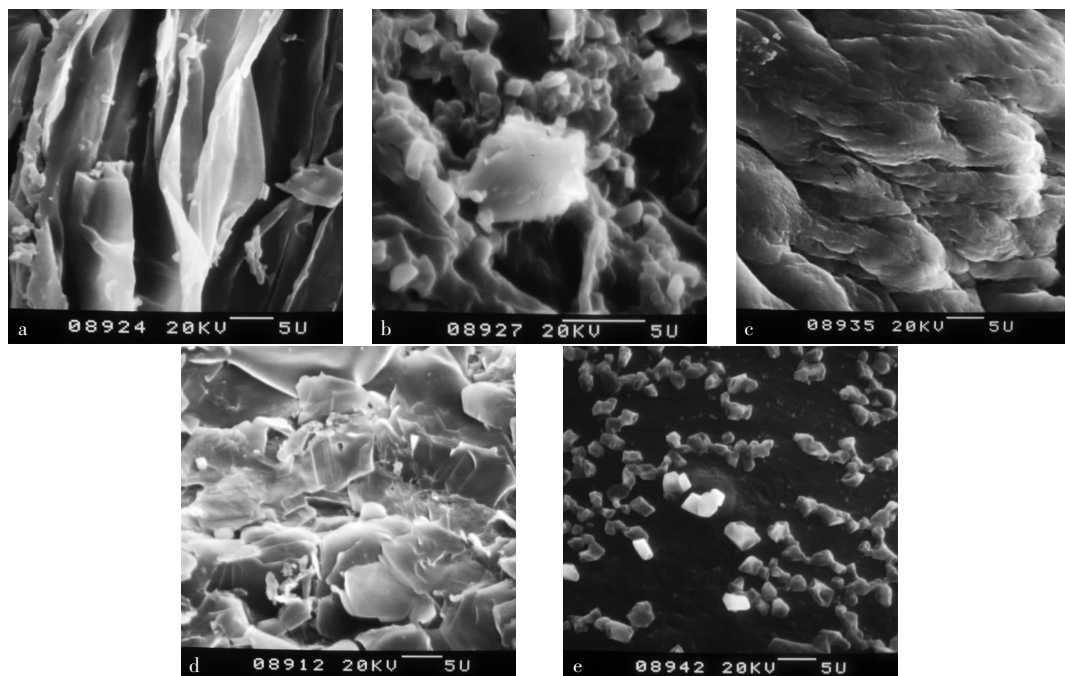
结果显示,相关系数 R^2 为 0.982 3,可见该模型能够较好地描述香菇小球对 Pb^{2+} 的等温吸附过程, $(1/n) > 1$ 表示香菇小球在实验条件下不利用固定化香菇对 Pb^{2+} 的吸附,这可能是由于固定化小球的通透性较差的原因造成的。D-R 模型拟合游离香菇对 Pb^{2+} 的等温吸附过程结果较好, R^2 为 0.940 5,理论最大吸附量 q_m 为 $943 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从热力学分析结果可以看出,在试验条件下,香菇小球对 Pb^{2+} 的理论最大吸附量要显著高于游离香菇对 Pb^{2+} 的理论最大吸附量。

2.5.3 电镜扫描分析

图 6a 是香菇的微观形貌,可以看出香菇死细胞多为裸露的细胞壁,细胞壁表面粗糙,且存在破损现象,增加了香菇的吸附活性点,疏松多孔的结构有利于分子或离子的自由通过。香菇吸附 Pb^{2+} 后的微观结构见图 6b,细胞壁表面形成沉积,并有晶体出现,通过能谱仪的测定,证实了该晶体为 Pb 晶体,说明 Pb^{2+} 可以通过与香菇细胞壁组分中的化学官能团的相

表 1 吸附热力学模型参数表
Table 1 The parameter of adsorption thermodynamics

项目	Langmuir			Freundlich			D-R		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b \times 100$	R^2	k	n	R^2	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	β	R^2
游离香菇	73.0	0.84	0.993 9	0.77	1.17	0.979 4	14.9	6×10^{-6}	0.750 2
香菇小球	-0.46	-100	0.989 8	3.04	0.13	0.982 3	943	10^{-6}	0.940 5



a.香菇粉;b.吸附铅后的香菇粉;c.空白 PVA-SA 小球;d.固定化香菇小球;e.吸附铅后的固定化香菇小球

图 6 香菇固定化处理前后及吸附铅前后扫描电镜图

Figure 6 SEM Spectra of *L.edodes*, blank PVA-SA beads, PVA-SA *L.edodes* before and after absorbing lead

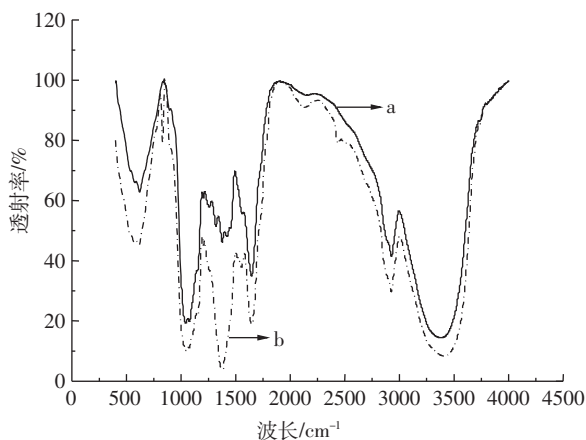
互作用,吸附到香菇表面,形成无机微沉淀,这与一些报道得出的结论一致^[21]。图 6c 是没有包埋香菇粉的 PVA-SA 的小球,从 SEM 图可以看出小球表面光滑,包埋香菇粉之后的 PVA-SA 香菇小球表面变得粗糙多孔(见图 6d),粗糙多孔的表面结构有利于 Pb^{2+} 的吸附。吸附 Pb^{2+} 之后的小球表面变得密实,且有微小的晶体出现,通过能谱仪的测定,证实了该晶体为 Pb 晶体(图 6e),表明固定化香菇小球可以通过物理性吸附或形成无机沉淀将铅沉积在香菇小球表面。

2.5.4 红外扫描分析

图 7 对比了香菇粉吸附 Pb^{2+} 前后吸收峰的变化情况。可以看出香菇粉在整个波段范围内均有明显的吸收,使得某些峰未能表现出来,一些不太灵敏的吸收峰被掩盖,按文献将谱带进行归属。从香菇的谱线图可以看出, $-\text{OH}$ 与 $-\text{NH}_2$ 在 3381 cm^{-1} 处有强宽带吸收峰, 2927 cm^{-1} 附近的吸收峰是由糖类次甲基中 $-\text{CH}$ 伸缩振动引起的, 1646 cm^{-1} 处振动为酰胺 I 带,由 $\text{C}=\text{O}$ 引起的明显的蛋白质吸收峰, 1551 cm^{-1} 处是 $-\text{NH}$ 的变形振动, 1377 cm^{-1} 处的微弱吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩引起的同样表明是蛋白质吸收峰^[22-23]; 1254 cm^{-1} 处吸收峰是 $-\text{OH}$ 弯曲振动引起的。 1132 cm^{-1} 和 1041 cm^{-1} 等处为环糖 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动引起。这说明香菇细胞壁组分中的化学基团主要有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等活性基团。香菇粉吸收 Pb^{2+} 之后,红外光谱峰形没有明显的变化,只是吸光度略有改变,在某些波数上发生了位移并出现了一些新的特征谱峰, $-\text{OH}$ 与 $-\text{NH}_2$ 在 3381 cm^{-1} 的谱带微增;

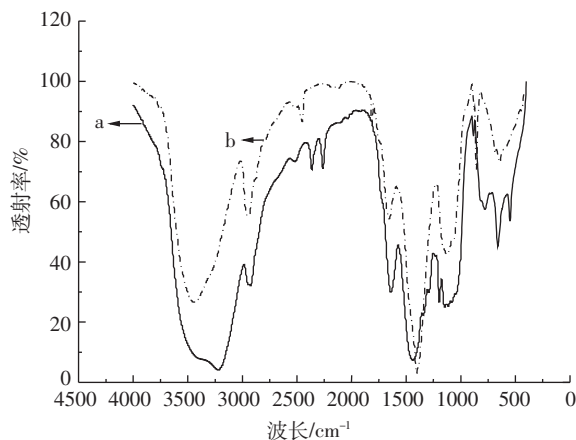
谱带 2924 cm^{-1} 微增,谱带 1642 cm^{-1} 的峰强明显增加,即糖类次甲基 $-\text{CH}$ 官能团和酰胺 I 带 $\text{C}=\text{O}$ 官能团发生了变化,并在 1381 cm^{-1} 处出现了新的特征峰,可能是由 $-\text{CO}$ 引起。红外光谱图的变化说明 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CO}-\text{NH}$ 与 Pb^{2+} 之间发生了相互作用,使特征峰向高波数移动, $-\text{CO}$ 的吸收峰增强。可见,香菇对 Pb^{2+} 的吸附主要是通过细胞壁成分中的活性基团酰胺基 ($-\text{NHCOCH}_3$) 和羧基协同作用结合 Pb^{2+} 与 Pb^{2+} 发生作用,如离子交换、配位结合或络合作用等来实现的^[24-25]。

香菇固定处理后,谱带 2927 cm^{-1} 和 1646 cm^{-1} 移至 2923 cm^{-1} 和 1642 cm^{-1} ,并且吸收峰增强, 1042 cm^{-1} 处的环糖 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰明显减弱, 1725 cm^{-1} 出现新峰,可能是由 $-\text{CO}$ 的振动引起,硼酸和香菇细胞壁上的 $-\text{COOH}$ 相结合,形成 $-\text{CO}$,因此在香菇固定化之后出现了 $-\text{CO}$ 的特征峰, 3321 cm^{-1} 与 1437 cm^{-1} 处出现的新峰是 PVA 和硼酸的特征峰^[26],见图 8。香菇固定化吸附 Pb^{2+} 的红外光谱图见图 8。吸收 Pb^{2+} 后: $-\text{OH}$ 与 $-\text{NH}_2$ 在谱带 3381 cm^{-1} 的吸收峰峰强明显减弱,且向高波段移动;谱带 2923 cm^{-1} 和 1642 cm^{-1} 分别移至 2922 cm^{-1} 和 1789 cm^{-1} ,即糖类次甲基 $-\text{CH}$ 官能团和酰胺 I 带 $\text{C}=\text{O}$ 官能团发生了变化, 1042 cm^{-1} 处环糖 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰显著减弱,由此可见香菇小球在吸收 Pb^{2+} 过程中,香菇细胞壁上的活性基团酰胺基 ($-\text{NHCOCH}_3$) 和羧基协同作用结合 Pb^{2+} ,即香菇固定化处理后其细胞壁上的官能团对 Pb^{2+} 的吸附作用并未受到影响;此外吸收峰在 3221 cm^{-1} 消失,说明 PVA



a.香菇粉的红外光谱;b.吸附铅后的香菇粉光谱图

图 7 香菇粉吸附铅前后的红外光谱图
Figure 7 FTIR spectra of *L. edodes* before and after absorbing Pb^{2+}



a.固定化香菇的红外光谱图;b.吸附铅后的固定化香菇光谱图

图 8 固定化香菇吸附铅前后的红外光谱图
Figure 8 FTIR spectra of immobilized *L. edodes* before and after absorbing Pb^{2+}

在吸收 Pb^{2+} 的过程中也发挥了作用^[27]。

3 结论

(1)香菇固定化后对溶液中 Pb^{2+} 的平衡吸附时间延长至 7 h,这与固定化小球通透性欠佳有关。

(2)香菇固定化前后吸附 Pb^{2+} 的适宜 pH 范围不变,均为 5~7;当溶液 $\text{pH}<5$, Pb^{2+} 在游离和固定化香菇上的吸附率随着 pH 值的增加迅速增加。

(3)在 Pb^{2+} 初始质量浓度为 $0\sim 120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 内,固定化香菇随 Pb^{2+} 浓度的增加吸附量线性增加未达到饱和,自由香菇的 Pb^{2+} 吸附量先增加之后趋于饱和,饱和吸附量为 $8.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(4)固定化香菇在共存离子 Cd^{2+} 或 Cu^{2+} 的影响下,对 Pb^{2+} 的吸附性能优于游离香菇菌渣:当共存离子 Cd^{2+} 或 Cu^{2+} 浓度 $>10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,共存离子对固定化香菇 Pb^{2+} 的吸附抑制作用较弱,对自由香菇 Pb^{2+} 的吸附抑制作用较强。

(5)模拟二级动力学方程能够很好地描述游离和固定化香菇对溶液中 Pb^{2+} 的吸附过程,相关系数 R^2 分别为 0.999 9 和 0.993 1;Langmuir 等温吸附模型能很好地描述游离香菇对 Pb^{2+} 的吸附过程,相关系数 R^2 为 0.993 9,理论吸附量 q_m 为 $73.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,Freundlich 模型能较好地描述游离和固定化香菇 Pb^{2+} 的吸附行为,相关系数分别为 0.979 4 和 0.982 3;D-R 模型能较好地描述固定化香菇对 Pb^{2+} 的等温吸附过程,相关系数为 0.940 5,理论最大吸附量为 $943\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

(6)扫描电镜-能谱仪观察发现,固定化香菇吸附 Pb^{2+} 后表面有铅晶体沉淀, Pb^{2+} 可以和固定化香菇表面官能团相互作用形成铅沉淀。FTIR 测定结果显示,香菇细胞壁上的活性基团酰胺基 ($-\text{NHCOCH}_3$) 和羧基协同作用结合 Pb^{2+} , PVA 也能吸附 Pb^{2+} 。

参考文献:

- [1] Donmez G C, Asku Z, Ozurk A, et al. Comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae[J]. *Process Biochem*, 1999, 34 (9): 885-892.
- [2] Chojnacki K, Chojnacki A, Gorecka H. Trace element removal by *Spirulina* sp. from copper smelter and refinery effluents[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 73(1): 147-153.
- [3] Carmona M E R, da Silva M A P, Leite S G F. Biosorption of chromium using factorial experimental design[J]. *Process Biochem*, 2005, 40(2): 779-788.
- [4] 杨海波, 张欣华, 刘卫东. 藻类固定化研究进展[J]. 大连大学学报, 2002, 23(6): 17-21.
- [5] 渠文霞, 岳宣峰. 细胞固定化技术及其研究进展[J]. 陕西农业科学, 2007, 6(6): 121-123.
- [6] 黄霞, 俞虹馨, 王蕾. 固定化细胞技术在废水处理中的应用[J]. 环境科学, 1992, 14(1): 41-49.
- [7] 黄玉山, 陈建敏, 谭凤仪. 植物重金属结合体的研究现状[J]. 植物学报, 1992, 34(2): 146-158.
- [8] Gabriel J, Baldrian P, Hladikova K, et al. Sorption by native and modified pellets of wood-rotting basidiomycetes[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2001(32): 194-198.
- [9] 黎勇. 重庆市主要食用菌重金属含量及平菇菌丝体汞吸收特性研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2005.
- [10] Li Y. Concentration analysis of heavy metals in edible fungi from Chongqing & characterization of the absorption for Hg^{2+} in *pleurotus ostreatus*[D]. Chongqing: Northwest Agricultural University, 2005.
- [11] Ma Pei, Zhang Dan, He Haijiang. Effect of competitive interference on biosorption of cadmium by immobilized *Lentinus edodes* residue[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 12: 292-298.
- [12] Ma Pei, Zhang Dan. Immobilized *Lentinus edodes* residue as adsorbent for the enhancement of cadmium adsorption performance[J]. *Frontier of Environmental of Science & Engineering*, 2012, 6(4): 498-508.
- [13] 马培, 张丹, 何海江. 固定香菇菌柄废弃物对二元溶液中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的竞争性吸附[J]. 应用与环境生物学报, 2010, 16(1): 114-117.
- [14] Ma P, Zhang D, He H J. Effect of competitive interference on the biosorption of $\text{Cd}(\text{II})$ by immobilized *Lentinus edodes* residue[J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2010, 16(1): 114-117.
- [15] Liang S, Guo X Y, Feng N C, et al. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel[J]. *Colloids and Surfaces Biointerfaces*, 2009, 73(1): 10-14.
- [16] 郭平, 杜天生, 王瑾, 等. 不同环境条件对固定化细菌吸附低浓度镉规律的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 37(2): 375-379.
- [17] Guo P, Du T S, Wang J, et al. The rule of the adsorption to Cd^{2+} by the immobilized bacteria[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2007, 37(2): 375-379.
- [18] 彭冬兵, 田亚平. 香菇中一种抗氧化活性成分的分离及组分分析[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(6): 89-93.
- [19] Peng D B, Tian Y P. Isolation and composition analysis of a kind of extracts of antioxidant activity from *Lentinus Edodes*[J]. *Food Research and Development*, 2008, 29(6): 89-93.
- [20] 金科, 李小明, 杨麟, 等. 白腐真菌吸附废水中重金属离子的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(2): 15-18.
- [21] Jin K, Li X M, Yang L, et al. Development of research on adsorption of heavy metal ions in wastewater by white-rot fungi[J]. *Industrial Water &*

- Wastewater*, 2005, 36(2): 15–18.
- [17] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析[J]. 分析科学学报, 2005, 21: 127–130.
- Ding S M, Feng X H, Wang Y T, et al. Adsorption equilibria and kinetics of cross-linked chitosan porous microbeads[J]. *Journal of Analytical Science*, 2005, 21: 127–130.
- [18] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278: 18–25.
- [19] 王学松, 胡海琼, 王 静, 等. 钠型丝光沸石吸附水溶液中铜离子平衡及动力学研究[J]. 科技导报, 2006, 2(11): 31–36.
- Wang X S, Hu H Q, Wang J, et al. Biosorption equilibrium and Kinetics of copper by Na-mordenite[J]. *Science and Technology Review*. 2006, 2(11): 31–36.
- [20] El-Naas M H, Abu Al-Rub F, Al Marzouqi M. Effect of competitive interference on the biosorption of Lead (II) by *Chlorella vulgaris* [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2007, 46: 1391–1399.
- [21] 吴 涓, 李清彪. 黄孢原毛平革菌吸附铅离子机理的研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(3): 291–295.
- Wu J, Li Q B. Study on mechanism of lead biosorption by *phanochaete chrysosporium* [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 21(3): 291–295.
- [22] Anayurt T R A, Sari A, Yuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macro fungus (*Lactarius scrobiculatus scrobiculatus*) biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1–3): 255–261.
- [23] Israilides C, Kletsas D, Arapoglou D, et al. In vitro cytostatic and immunomodulatory properties of the medicinal mushroom *Lentinula edodes* [J]. *Phytomedicine*, 2008, 15(6–7): 512–519.
- [24] Akar T, Tunali S, Kiran I. Botrytis cinerea as a new fungal biosorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 25(3): 227–235.
- [25] Akar T, Tunali S. Biosorption performance of botrytis cinerea fungal products for removal of Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions [J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(11): 1099–1109.
- [26] Şanlı O, Ay N, Işıklan N. Release characteristics of diclofenac sodium from poly(vinyl alcohol)/sodium alginate and poly(vinyl alcohol)-grafted-poly(acrylamide)/sodium alginate blend beads [J]. *European Journal of Pharmaceutics*, 2007, 65(2): 204–214.
- [27] Zhang Y, Kogelnig D, Morgenbesser C, et al. Preparation and characterization of immobilized [A336][MTBA] in PVA alginate gel beads as novel solid-phase extractants for an efficient recovery of Hg(II) from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 201–209.