

丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子

孟佑婷

引用本文:

孟佑婷. 丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 859–865.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1033>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

双孢菇菌糠生物炭吸附 Pb^{2+} 机制及其环境应用潜力

张国胜, 程红艳, 张海波, 苏龙, 何小芳, 田鑫, 宁瑞艳

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 659–667 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0961>

耐镉促生根瘤菌的鉴定及其对镉的吸附特性

池耀威, 王晓雅, 初少华, 周培, 张丹

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 791–800 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0975>

镉耐性固定细菌的筛选及其对不同品种小麦镉吸收的阻控效应

孙乐妮, 郭迎雪, 侯雪婷, 庄杰, 杨章泽, 陈兆进, 田伟

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 1878–1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0291>

叶面喷施两种典型纳米材料对苋菜积累多环芳烃的影响

袁彬彬, 周东美, 马晓玥, 方国东, 高娟

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 1908–1915 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0160>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孟佑婷. 丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 859–865.

MENG You-ting. Adsorption of heavy metal ions by loofah sponge-immobilized biogenic manganese oxides[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(4): 859–865.



开放科学 OSID

丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子

孟佑婷^{1,2}

(1.北京市科学技术研究院 北京市辐射中心, 北京 100875; 2.北京师范大学核科学与技术学院射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要:为了考察丝瓜络固定生物氧化锰对不同重金属离子的吸附特性,本研究将锰氧化芽孢杆菌 *Bacillus cereus* CP133 固定于经过 NaOH 预处理的丝瓜络表面并合成生物氧化锰,制备复合生物吸附剂 LIBMOs;通过扫描电镜 (SEM) 和傅里叶红外变换光谱 (FTIR) 分析 LIBMOs 的表面性质;考察 LIBMOs 对重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附特性。结果表明,NaOH 预处理改善了丝瓜络的表面性质,提高了亲水性,使其能够高效地固定 *Bacillus cereus* CP133 和生物氧化锰微粒。NaOH 预处理丝瓜络固定生物氧化锰的比例明显高于未经处理的天然丝瓜络,14 d 后生物氧化锰固定化比例分别为 79.66% 和 49.39%;采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对 LIBMOs 吸附重金属离子的等温吸附实验数据进行拟合的结果表明, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附行为同时符合 Langmuir 和 Freundlich 模型 ($R^2 > 0.95$), 但 Langmuir 模型能更好地拟合 LIBMOs 对 4 种重金属离子的吸附行为 ($R^2 > 0.98$)。LIBMOs 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 理论饱和吸附量 (LIBMOs 2.0 g·L⁻¹, pH 6.0 和 25 °C 时) 分别为 0.81、0.68、0.51 mmol·g⁻¹ 和 0.41 mmol·g⁻¹。采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附动力学实验数据进行拟合,4 种重金属离子的吸附动力学过程更符合准一级动力学模型 ($R^2 > 0.95$)。以上结果表明,用丝瓜络制备的 LIBMOs 可作为处理重金属废水的吸附剂。

关键词:丝瓜络;重金属;吸附;芽孢杆菌;生物氧化锰

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)04-0859-07 doi:10.11654/jaes.2020-1033

Adsorption of heavy metal ions by loofah sponge-immobilized biogenic manganese oxides

MENG You-ting^{1,2}

(1.Beijing Radiation Center, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100875, China; 2. Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The biosorption capacities of loofah sponge-immobilized biogenic manganese oxides (LIBMOs) for heavy metal ions were investigated. The manganese-oxidizing bacterium *Bacillus cereus* CP133 was immobilized onto NaOH-treated loofah sponge to produce biogenic manganese oxides (BMOs). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) analyses showed that the hydrophilicity and surface properties of the loofah sponge were improved by NaOH pretreatment. After 14 d of culture, the proportion of biogenic manganese oxides (BMOs) immobilized by the NaOH-treated loofah sponge (79.66%) was higher than that of untreated natural loofah sponge (49.39%). The Langmuir and Freundlich isotherm models were used to simulate the adsorption behaviors. On the basis of the experimental data, the adsorption behaviors of Cd^{2+} and Pb^{2+} well fitted both isotherms ($R^2 > 0.98$), while those of Cu^{2+} and Zn^{2+} better fitted the Langmuir isotherm ($R^2 > 0.98$) than the Freundlich isotherm. The adsorption capacities of the LIBMOs (2.0 g·L⁻¹, pH of 6.0, and 25 °C) for Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} were 0.81, 0.68, 0.51, and 0.41 mmol·g⁻¹, respectively. The pseudo-first-order and

收稿日期:2020-09-07 录用日期:2020-12-10

作者简介:孟佑婷(1980—),女,北京人,博士,副研究员,主要从事环境微生物技术研究。E-mail:mengyouting@brac.ac.cn

基金项目:北京市科学技术研究院改革与发展经费培育类项目(PY2020HJ29);新疆维吾尔自治区自然科学基金(2018D01C084)

Project supported: Beijing Academy of Science and Technology-Reform and Development (PY2020HJ29); Xinjiang Uygur Autonomous Region Natural Science Foundation(2018D01C084)

pseudo-second-order models were used to simulate the adsorption kinetics. The adsorption kinetics of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} by the LIBMOs could be better fitted by the pseudo-first-order model than the pseudo-second-order model, although the adsorption kinetics of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} could be well fitted by both models ($R^2 > 0.95$). These findings suggest that LIBMOs have a considerable potential for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions.

Keywords: loofah sponge; heavy metals; adsorption; *Bacillus*; biogenic manganese oxides

重金属是威胁生态环境安全和人类健康的重要污染物,其污染修复有多种方法,包括物理、化学和生物方法。生物吸附是一种环境友好型的修复技术,尤其是通过固定化微生物和纳米材料吸附溶液中的重金属离子受到越来越多的重视^[1]。丝瓜络(Loofah sponge),又名丝瓜网、瓜络、丝瓜瓢,是葫芦科植物丝瓜干燥成熟果实的维管束,主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,具有独特的多级孔隙结构和优良的机械强度^[2]。丝瓜络作为固定化基质具有价格低廉、生物相容性好和环境友好等特点,目前多用于固定细菌、真菌和藻类制备复合吸附剂,吸附重金属和有机物^[3-8]。

氧化锰是环境中重要的吸附剂、催化剂和氧化剂^[9]。多种细菌^[9-11]和真菌^[12]均可以通过直接或间接作用形成生物氧化锰(Biogenic manganese oxides, BMOs)。锰生物氧化速率比化学氧化速率高几个数量级^[13],因此推测环境中氧化锰的形成主要是微生物驱动的^[14]。微生物主要通过多铜氧化酶^[10,15]、漆酶^[16]和动物血色素过氧化物酶^[17]等催化锰的氧化,形成无定型态的BMOs纳米微粒。BMOs普遍比化学氧化锰的比表面积大^[9],对重金属和放射性核素有良好的吸附^[18-22]和氧化作用^[23]。在实际应用中,游离氧化锰颗粒吸附重金属离子时存在回收和重复利用困难等问题。有文献报道了将化学氧化锰固定于生物炭^[21,24]和沸石^[25]来吸附重金属离子,但将BMOs固定于丝瓜络并用于重金属离子吸附鲜有报道。丝瓜络固定BMOs制备的复合吸附剂(Loofah sponge-immobilized biogenic manganese oxides, LIBMOs)可以提高吸附剂和金属离子的回收利用效率,并有利于改善吸附稳定性。本文制备植物-微生物复合吸附剂LIBMOs,研究该吸附剂的表面性质,并考察其对重金属离子的吸附特点。本研究将为水环境中重金属离子的去除提供理论依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 BMOs合成

本文所用锰氧化细菌是一株蜡样芽孢杆菌 *Bacil-*

lus cereus CP133(CP133),筛选自昌平锰矿旧址^[26]。该菌株合成的BMOs为无定形态的纳米微粒^[26]。实验所用培养基为不添加pH缓冲液的L2培养基^[18],具体成分为:胰蛋白胨 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、酵母萃取物 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、NaCl $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、KCl $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 MgSO_4 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 CaCl_2 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。配制好的培养基高压蒸汽灭菌(121°C 、30 min)后加入过滤灭菌($0.22 \mu\text{m}$ 滤膜)的 MnCl_2 溶液,终浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。BMOs含量用Leucoberbelin Blue(LBB)方法测定^[27],所用仪器为MD公司的SpectraMax M3。

1.2 LIBMOs制备

本文所用丝瓜络产自北京郊区。将丝瓜络剪成小块,用20%的NaOH和一定量乙醇的混合溶液在室温 25°C 下浸泡48 h;然后在 80°C 恒温水浴中回流3 h;用去离子水洗涤NaOH预处理的丝瓜络若干次,直至洗涤液呈中性,抽滤后 70°C 烘干备用。将 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的天然丝瓜络(Loofah sponge, LS)或NaOH预处理的丝瓜络(NaOH-treated loofah sponge, NaOH-LS)加入L2液体培养基中高压蒸汽灭菌后接种CP133,并添加 MnCl_2 至 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,振荡培养(25°C 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)14 d。分别在2、4、6、8、10、12、14 d取样检测LS和NaOH-LS体系中被丝瓜络固定的BMOs(Immobilized BMOs)和分散在培养基中的游离BMOs(Free BMOs)含量。14 d后将LIBMOs离心并用磷酸盐缓冲液清洗3次后冷冻干燥,用于表面性质分析和重金属离子吸附实验。

1.3 LIBMOs表面性质分析

用扫描电镜(SEM, FEI Quanta 200)观察CP133、BMOs、丝瓜络和LIBMOs的表面形貌,样品用导电胶固定在铜基板上,并做表面喷金处理。采用傅里叶红外光谱仪(Thermo, Nicolet iS 50)对丝瓜络和LIBMOs的表面官能团进行表征,采用KBr压片法制样,扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为32次。

1.4 LIBMOs吸附重金属实验

LIBMOs分别吸附重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ,实验在50 mL离心管中进行,反应体系10 mL,

pH 6.0, LIBMOs 投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验在 25°C 下进行,往复摇床转速 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,设置3个平行。吸附动力学实验中4种重金属离子的初始浓度均为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,振荡时间4 h。等温吸附实验中4种重金属离子初始浓度均为 $0 \sim 0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,振荡时间2 h。吸附实验结束后,分离 LIBMOs 并检测残留在溶液中的重金属离子浓度。

LIBMOs 从溶液中吸附重金属离子的量 q ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 按公式(1)计算^[18]:

$$q = \frac{([Me]_i - [Me]_0)}{M} \quad (1)$$

式中: $[Me]_0$ 和 $[Me]_i$ 分别为重金属离子起始浓度和 t 时刻浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; M 为吸附体系中的 LIBMOs 含量, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。重金属离子浓度用电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)(Prodigy, Leeman Labs)测定。

用 Langmuir 模型(公式2)和 Freundlich 模型(公式3)拟合 LIBMOs 吸附重金属离子的等温吸附实验数据^[6]:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中: q_m 为理论饱和吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为吸附平衡时重金属离子的吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时重金属离子的浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数; K_F 为吸附参数; $\frac{1}{n}$ 为 Freundlich 等温吸附模型的吸附强度参数。

LIBMOs 吸附重金属离子的动力学实验数据采用准一级动力学模型(公式4)和准二级动力学模型(公式5)进行拟合^[2]。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中: q_t 为 t 时间重金属离子的吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学吸附的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学吸附的速率常数, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

采用软件 Origin 2018 进行数据分析和绘图。

2 结果与讨论

2.1 LIBMOs 制备效果评估

添加 LS 和 NaOH-LS 培养 14 d 后, CP133 合成 BMOs 的总量差别不大,如图1所示。推测 BMOs 固定

化的过程为: CP133 首先附着在丝瓜络表面并逐渐形成芽孢,芽孢氧化生成的 BMOs 被固定在丝瓜络表面和分散到溶液中,最终两种状态的 BMOs 达到平衡。NaOH-LS 体系固定 BMOs 的比例 $[(\text{固定化 BMOs}) / (\text{固定化 BMOs} + \text{游离 BMOs})]$ 和数量均高于 LS 体系,培养 14 d 后分别为 79.66% ($2.43 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 49.39% ($1.46 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)。这可能是因为 NaOH 预处理在不破坏丝瓜络结构完整性的基础上,有效地去除了表面憎水性组分(胶质和蜡质等),增加了丝瓜络的亲水性,易于 CP133 芽孢的附着和 BMOs 的固定^[28]。

2.2 LIBMOs 表面性质分析

锰氧化细菌 CP133 未添加 MnCl_2 的芽孢形态如图 2A 所示,形成的 BMOs 大量附着在芽孢表面(图 2B)。天然丝瓜络中有大量螺旋状纤维管束结构分布,且纤维表面被丰富的木质素层覆盖,结构粗糙。经过 NaOH 预处理,部分木质素和半纤维素被去除,横截面密集分布的微小孔洞暴露出来(图 2C),可能使丝瓜络的比表面积增大。经过与 CP133 共培养,NaOH 预处理的丝瓜络表面可见密布的 CP133 芽孢和 BMOs(图 2D),表明该丝瓜络样品对 CP133 和 BMOs 的固定化效果良好。

丝瓜络固定 BMOs 前后的 FTIR 图谱如图 3 所示。参考相关文献^[2,29-30],确定了丝瓜络的红外光谱特征峰及峰的归属,详见表 1。丝瓜络在 3289 cm^{-1} 的宽大吸收峰表征羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动,在 2919 cm^{-1} 有对应的亚甲基($-\text{CH}_2$)反对称伸缩振动。NaOH 预处理后,分子内氢键使 $-\text{OH}$ 吸收峰伸缩振动向低波数方向移动。两种类型丝瓜络接种 CP133 后, $-\text{CH}_2$ 的吸收峰基本消失,表明纤维素内部部分氢键断裂,其内聚力减小。 1735 cm^{-1} 吸收峰表征半纤维素中乙酰

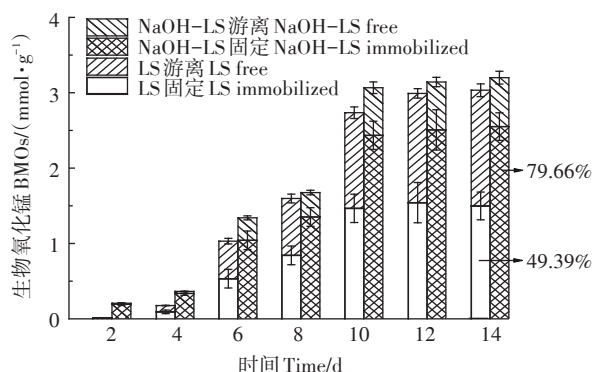


图1 天然丝瓜络和NaOH预处理丝瓜络固定BMOs总量

Figure 1 Immobilization of biogenic manganese oxides onto natural and NaOH-treated loofah sponge

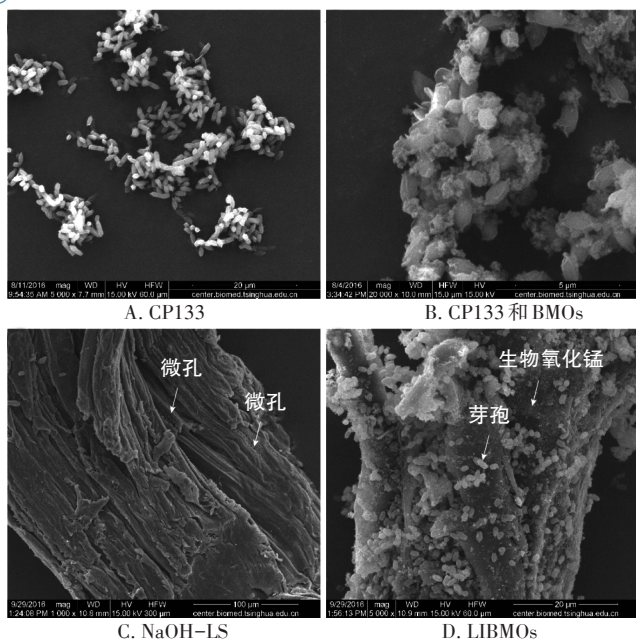


图2 BMOs和丝瓜络的扫描电镜图

Figure 2 SEM micrographs of the loofah sponge and biogenic manganese oxides

基或羧基的C=O伸缩振动,间接表示半纤维素的分布。该峰的强弱一般可以表征木质素与半纤维素连接的强弱。 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,509\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰表征苯环骨架的伸缩振动和变形振动,表征纤维素的分布。NaOH预处理或接种CP133后, $1\,735$ 、 $1\,629$ 、 $1\,509\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,023\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰消失或减弱,表明木质素结构受到破坏。推测表面裸露的羟基、胺基、羰基等基团更有利于固定CP133和BMOs颗粒。

2.3 LIBMOs吸附重金属的性能

在LIBMOs吸附重金属离子过程中,吸附量受到BMOs和丝瓜络本身的吸附性能以及BMOs在丝瓜络表面分布等因素的影响。用Langmuir和Freundlich模型来拟合LIBMOs吸附重金属离子的实验数据(图4),拟合参数见表2。为了比较LIBMOs对不同二价重金属离子的吸附能力,吸附量单位为 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中Langmuir等温吸附模型较好地拟合了LIBMOs对4种重金属离子的吸附行为, R^2 均大于0.98。而用Freundlich模型进行拟合时, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的 R^2 大于0.95,表明这2种重金属离子可能存在多分子层吸附,且吸附强度参数 $\frac{1}{n}$ (均 <1)表明LIBMOs对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力较强且吸附更容易进行;而 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的 R^2 值均小于0.94,表明这2种重金属离子在LIBMOs表面的吸附更符合Langmuir模型,推断倾向于单分子

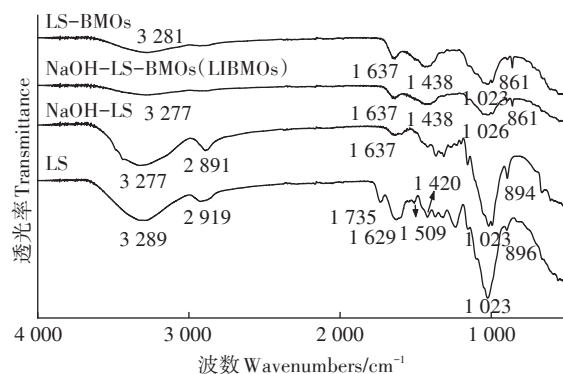


图3 丝瓜络和LIBMOs的红外光谱

Figure 3 FTIR spectra of loofah sponge and LIBMOs

表1 丝瓜络红外光谱的吸收峰及主要归属

Table 1 FTIR absorption peaks of loofah sponge and main assignments

吸收峰波数 Adsorption peaks/ cm^{-1}	基团特征峰归属 Assignments of adsorption peaks
3 289	羟基中的O—H振动
2 919	在甲基、亚甲基中的C—H振动、亚甲基(—CH ₂)反对称伸缩振动
1 735	非共轭的酮、羧基和酯中的C=O伸缩振动
1 637	C=C或C=O的伸缩振动
1 629、1 509、1 023	芳香环骨架振动
1 438	可能是苯环与其他基团共轭
1 420	纤维素—CH ₂ 弯曲振动
896~894	$\beta(1,4)$ 糖苷键振动
861	苯环上因取代产生的C—H面外弯曲振动

层吸附。根据Langmuir模型拟合结果, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的理论饱和吸附量分别为0.81、0.68、0.51 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和0.41 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表3总结了文献报道的丝瓜络相关吸附剂对不同重金属离子的吸附量,包括天然丝瓜络、改性丝瓜络和丝瓜络固定微生物吸附剂。与文献报道的吸附量相比,本文所用的LIBMOs对几种重金属的吸附量有一定优势,这主要归因于BMOs对重金属离子的高吸附量。文献报道的丝瓜络相关吸附剂对重金属离子的吸附多符合Langmuir模型。在本文中Langmuir和Freundlich模型对LIBMOs吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的数据拟合相关性系数均较高($R^2>0.95$),表明LIBMOs对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 有更大的吸附潜力,可能同时存在外表面吸附、内表面吸附和同晶置换^[31-32]。

当吸附时间达到60 min时,LIBMOs对几种重金属离子的吸附速率均趋于平缓,吸附90 min时均达到

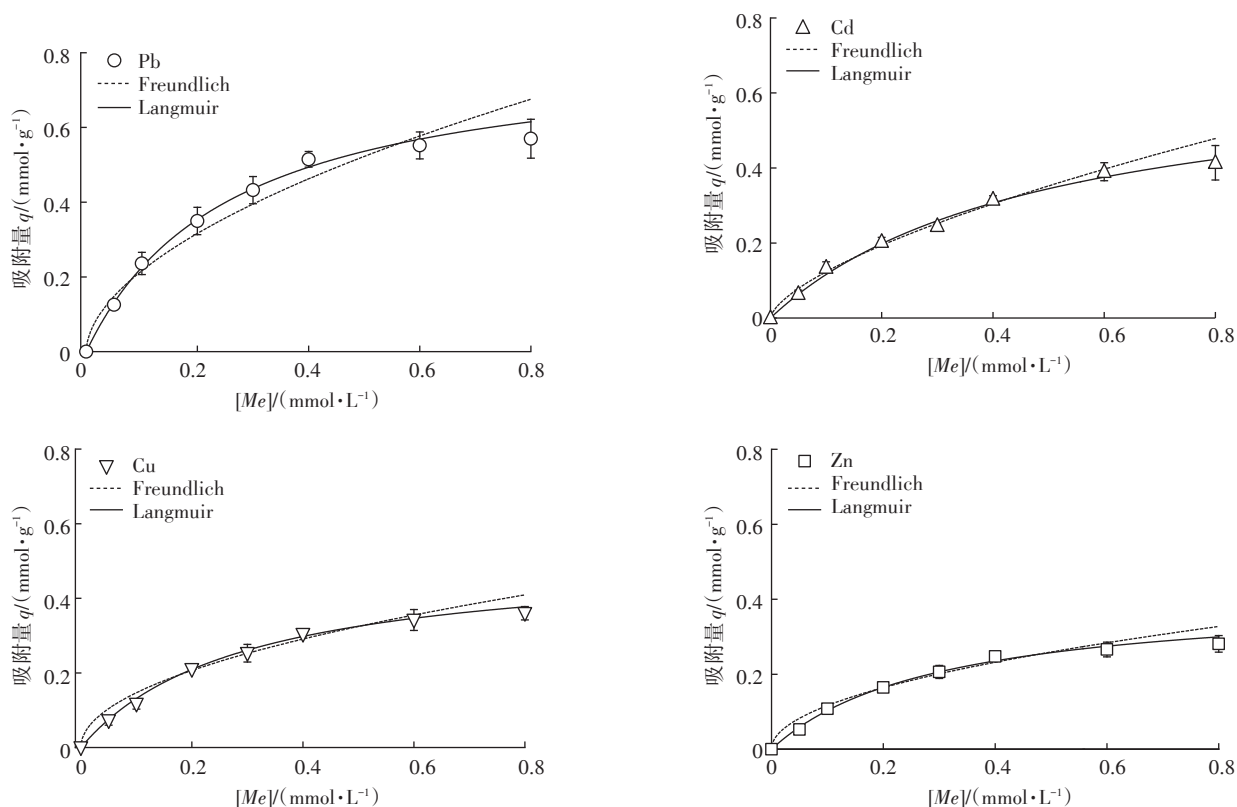


图4 LIBMOs吸附重金属离子的Langmuir和Freundlich模型拟合

Figure 4 Adsorption isotherms of heavy metal ions by LIBMOs fitted by Langmuir and Freundlich models

表2 LIBMOs对重金属离子的吸附等温线拟合参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of heavy metals on

LIBMOs

重金属离子 Heavy metal ions	Langmuir模型 Langmuir model			Freundlich模型 Freundlich model		
	$q_m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
Pb^{2+}	0.81	3.83	0.993 3	0.79	1.76	0.952 7
Cd^{2+}	0.68	2.05	0.984 6	0.55	1.53	0.980 7
Cu^{2+}	0.51	3.43	0.991 4	0.46	2.03	0.932 8
Zn^{2+}	0.41	3.35	0.986 1	0.37	2.01	0.926 7

吸附平衡(图5)。这是由于在吸附初始阶段重金属吸附于LIBMOs表面的过程较快且效果明显。随着吸附时间延长,传质动力减小,金属离子开始渗透到LIBMOs的内部孔隙结构中,吸附位点与重金属离子的接触时间延长,吸附过程趋于缓慢。

用准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合的吸附动力学参数见表4。结果表明,准一级动力学模型均较好地拟合4种重金属离子的吸附过程($R^2 > 0.95$)。同时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附过程也符合准二级动力学模型($R^2 > 0.95$),表明LIBMOs吸附3种重金

属离子的过程(包括液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散)存在相似性; Cu^{2+} 吸附于LIBMOs的过程更符合准一级动力学模型,表明其仅在初始阶段的快速吸附过程与另外3种重金属离子相似,而在进入LIBMOs内部结构的吸附过程可能有其自身特点。另外, Cu^{2+} 作为重要的辅因子参与丝瓜络表面CP133芽孢氧化锰的过程^[9-11],这也会增加 Cu^{2+} 吸附过程的复杂性。

3 结论

(1)利用锰氧化细菌将生物氧化锰成功固定于NaOH预处理的丝瓜络表面,制成植物-微生物复合吸附剂LIBMOs。

(2)将LIBMOs用于吸附溶液中重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} ,其理论饱和吸附量与其他丝瓜络吸附剂相比有一定优势。其中LIBMOs对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附行为同时符合Langmuir和Freundlich等温吸附模型,表明LIBMOs对这2种重金属离子有较强的吸附潜力。

(3)LIBMOs环境友好且成本低廉,在水环境重金属离子去除应用中有较好的前景。

表3 丝瓜络相关生物吸附剂对重金属离子的吸附量

Table 3 Comparison of adsorption capacities of heavy metal ions by loofah sponge-related sorbents

吸附条件 Adsorption conditions	等温吸附模型 Adsorption isotherms	吸附量 $q/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
天然丝瓜络, 25 ℃, pH 5.8	Langmuir	Cd 6.71 ^[33]
天然丝瓜络, 25 ℃, pH 8.0	Langmuir 和 Freundlich	Cu 14.49 ^[2]
NaOH 预处理的丝瓜络, 30 ℃	—	Cu 22.94 ^[34]
丝瓜络固定非活性颤藻, 25 ℃, pH 5.0	Langmuir	Pb 87.82 ^[6]
丝瓜络固定微藻, 25 ℃, pH 5.0	Langmuir	Pb 123.67 ^[8]
丝瓜络固定化白腐真菌, 20 ℃, pH 5.0	Langmuir	Pb 137 ^[5]
NaOH 预处理的丝瓜络, 25 ℃, pH 7.0	Langmuir	Fe 27.4, Zn 36.6 ^[35]
LIBMOs, 25 ℃, pH 6.0	Langmuir 和 Freundlich	Pb 167.82, Cd 76.43(本文)
LIBMOs, 25 ℃, pH 6.0	Langmuir	Cu 32.41, Zn 26.80(本文)

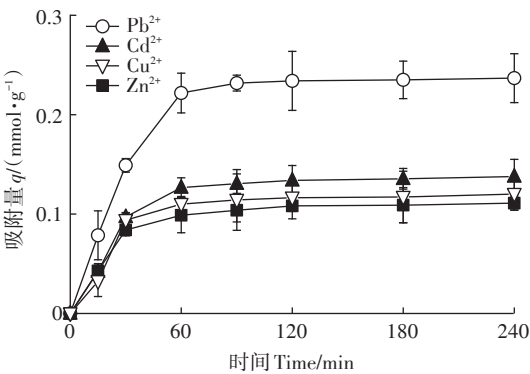


图5 吸附时间对 LIBMOs 吸附重金属离子的影响

Figure 5 Effect of contact time on heavy metal ions adsorption onto LIBMOs

表4 LIBMOs 吸附重金属离子的动力学模型拟合参数

Table 4 Kinetic parameters for the adsorption of heavy metal ions onto LIBMOs

重金属离子 Heavy metal ions	准一级动力学模型 Pseudo-first order model		准二级动力学模型 Pseudo-second order model		
	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
Pb ²⁺	0.036	0.989 8	0.28	0.14	0.962 3
Cd ²⁺	0.035	0.981 3	0.16	0.26	0.956 0
Cu ²⁺	0.037	0.956 2	0.14	0.32	0.927 1
Zn ²⁺	0.040	0.988 6	0.12	0.42	0.973 4

参考文献:

[1] Qin H Q, Hu T J, Zhai Y B, et al. The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258:113777.
[2] Tang X N, Zhang Q, Liu Z J, et al. Removal of Cu(II) by loofah fibers as a natural and low-cost adsorbent from aqueous solutions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 199:401-407.
[3] 王天杰, 苏丹, 李雪, 等. 丝瓜络固定化微生物对土壤多环芳烃吸

附-降解作用[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(1):108-117. WANG Tian-jie, SU Dan, LI Xue, et al. Adsorption-degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by immobilized microorganisms in loofah [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(1):108-117.
[4] Sriharsha D V, Kumar R L, Savitha J. Immobilized fungi on *Luffa cylindrica*: An effective biosorbent for the removal of lead[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 80:589-595.
[5] Iqbal M, Saeed A E, dyvean R G J. Biosorption of lead (II) by free and immobilised fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*: A comparative study[J]. *International Journal of Environment and Pollution*, 2008, 34(1-4):353-363.
[6] 冯伟, 王雪青, 张译丹, 等. 丝瓜络固定化非活性颤藻对 Pb²⁺ 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2020, 39(4):1129-1136. FENG Wei, WANG Xue-qing, ZHANG Yi-dan, et al. Biosorption characteristics of non-living *Oscillatoria lutea* immobilized in loofa sponge for removal of Pb²⁺ [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4):1129-1136.
[7] Chen B Y, Chen C Y, Guo W Q, et al. Fixed-bed biosorption of cadmium using immobilized *Scenedesmus obliquus* CNW-N cells on loofa (*Luffa cylindrica*) sponge[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160(Suppl 1):175-181.
[8] Akhtar N, Iqbal J, Iqbal M. Enhancement of lead (II) biosorption by microalgal biomass immobilized onto loofa (*Luffa cylindrica*) sponge[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2004, 4(2):171-178.
[9] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2004, 32(1):287-328.
[10] Geszvain K, Smesrud L, Tebo B M. Identification of a third Mn (II) oxidase enzyme in *Pseudomonas putida* GB-1[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, 82(13):3774-3782.
[11] Zeng X P, Zhang M T, Liu Y Y, et al. Manganese (II) oxidation by the multi-copper oxidase CopA from *Brevibacillus panacihumi* MK-8 [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2018, 117:79-83.
[12] Santelli C M, Webb S M, Dohnalkova A C, et al. Diversity of Mn oxides produced by Mn(II)-oxidizing fungi[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(10):2762-2776.
[13] Hastings D, Emerson S. Oxidation of manganese by spores of a marine bacillus: Kinetic and thermodynamic considerations[J]. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta*, 1986, 50(8):1819-1824.
- [14] Tebo B M, Johnson H A, McCarthy J K, et al. Geomicrobiology of manganese (II) oxidation[J]. *Trends in Microbiology*, 2005, 13(9): 421-428.
- [15] Soldatova A V, Tao L Z, Romano C A, et al. Mn(II) oxidation by the multicopper oxidase complex Mnx: A binuclear activation mechanism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(33):11369-11380.
- [16] Das R, Liang Z S, Li G Y, et al. A non-blue laccase of *Bacillus* sp. GZB displays manganese-oxidase activity: A study of laccase characterization, Mn(II) oxidation and prediction of Mn(II) oxidation mechanism[J]. *Chemosphere*, 2020, 252:126619.
- [17] Andeer P F, Learman D R, McIlvin M, et al. Extracellular haem peroxidases mediate Mn(II) oxidation in a marine *Roseobacter* bacterium via superoxide production[J]. *Environmental Microbiology*, 2015, 17(10):3925-3936.
- [18] Meng Y T, Zheng Y M, Zhang L M, et al. Biogenic Mn oxides for effective adsorption of Cd from aquatic environment[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9):2577-2583.
- [19] Nelson Y M, Lion L W, Shuler M L, et al. Effect of oxide formation mechanisms on lead adsorption by biogenic manganese(hydr)oxides, iron (hydr) oxides, and their mixtures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(3):421-425.
- [20] Sasaki K, Matsuda M, Urata T, et al. Sorption of Co^{2+} ions on the biogenic Mn oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, *Paraconiothyrium* sp. WL-2[J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(3):605-611.
- [21] Ioannou K, Hadjiyiannis P, Liatsou I, et al. U(VI) adsorption by biochar fiber-MnO₂ composites[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 320(2):425-432.
- [22] Sasaki K, Yu Q Q, Momoki T, et al. Adsorption characteristics of Cs⁺ on biogenic birnessite[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 101:23-29.
- [23] Watanabe J, Tani Y, Chang J N, et al. As(III) oxidation kinetics of biogenic manganese oxides formed by *Acremonium strictum* strain KR21-2[J]. *Chemical Geology*, 2013, 347:227-232.
- [24] Yu Z H, Zhou L, Huang Y F, et al. Effects of a manganese oxide-modified biochar composite on adsorption of arsenic in red soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 163:155-162.
- [25] Kim D G, Nhung T T, Ko S O. Enhanced adsorption of heavy metals with biogenic manganese oxide immobilized on zeolite[J]. *Ksce Journal of Civil Engineering*, 2016, 20(6):2189-2196.
- [26] 郑洁, 孟佑婷, 方瑶瑶, 等. 一株锰氧化细菌的分离、鉴定及其锰氧化特性[J]. 微生物学报, 2016, 56(11):1699-1708. ZHENG Jie, MENG You-ting, FANG Yao-yao, et al. Isolation and characterization of a manganese-oxidizing bacterium from soils[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2016, 56(11):1699-1708.
- [27] Boogerd F C, de Vrind J P. Manganese oxidation by *Leptothrix discophora*[J]. *Journal of Bacteriology*, 1987, 169(2):489-494.
- [28] 闫红芹, 徐文正, 严庆帅, 等. 预处理方法对丝瓜络纤维性能的影响[J]. 纺织学报, 2018, 39(12):72-77. YAN Hong-qin, XU Wen-zheng, YAN Qing-shuai, et al. Influence of pretreatment process on luffa fiber's properties[J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(12):72-77.
- [29] 颜婷婷, 吴东辉, 严雪峰, 等. 黄麻和红麻纤维磨木木质素的红外光谱特征[J]. 中国麻业科学, 2008, 30(6):316-320. YAN Ting-ting, WU Dong-hui, YAN Xue-feng, et al. The FTIR characteristics of the milled wood lignin of jute and kenaf fibers[J]. *Plant Fiber Science in China*, 2008, 30(6):316-320.
- [30] 赵晶, 张福蓉, 陈明, 等. NaOH 预处理对玉米秸秆纤维结构特性和酶解效率的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7):1407-1412. ZHAO Jing, ZHANG Fu-rong, CHEN Ming, et al. Effect of NaOH pretreatments on cellulosic structure and enzymatic hydrolysis of corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7):1407-1412.
- [31] Miyata N, Tani Y, Sakata M, et al. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2007, 104(1):1-8.
- [32] Zhu S S, Ho S H, Jin C, et al. Nanostructured manganese oxides: Natural/artificial formation and their induced catalysis for wastewater remediation[J]. *Environmental Science-Nano*, 2020, 7(2):368-396.
- [33] Shahidi A, Jalilnejad N, Jalilnejad E. A study on adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution using *Luffa cylindrica*[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(13):3570-3579.
- [34] 滕艳华, 李宏燕, 陆曼, 等. 改性丝瓜络对铜离子吸附的研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(2):126-128. TENG Yan-hua, LI Hong-yan, LU Man, et al. Adsorption of Cu(II) onto modified *Luffa cylindrica*[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(2):126-128.
- [35] 毛金浩, 刘引烽, 杨红, 等. 丝瓜络的化学改性及其对金属离子的吸附[J]. 水处理技术, 2008, 34(7):46-50. MAO Jin-hao, LIU Yin-feng, YANG Hong, et al. Chemical modification of luffa sponge and its adsorption characteristic for metal ions[J]. *Technology of Water Treatment*, 2008, 34(7):46-50.