

聚乙烯醇-海藻酸钠固定香菇废弃物 吸附Pb和Cd的最佳配方*

马培^{1,2} 张丹^{1**} 何海江^{1,2}

(¹中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所 成都 610041)

(²中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 选用香菇废弃物作为生物吸附剂,用聚乙烯醇(PVA)-海藻酸钠(SA)固定香菇粉制成PVA-SA固定香菇,以吸附溶液中铅(Pb)和镉(Cd)的能力为主要评价指标,结合成球性、机械强度和耐酸性等,通过正交试验确定出吸附Pb的PVA-SA固定香菇最佳配方是8% PVA + 1% SA + 3%香菇粉 + 2% CaCl₂的饱和H₃BO₃,对Pb的吸附率为95.4%,吸附Cd的PVA-SA固定香菇的最佳配方是5% PVA + 1% SA + 3%香菇粉 + 2% CaCl₂的饱和H₃BO₃,对Cd的吸附率为63.7%。二小球的成球性、机械强度和耐酸性都较好。Langmuir等温吸附模型能最好地拟合香菇吸附Pb的热力学过程,相关系数 R^2 达0.993 9; Freundlich模型能更好地描述香菇吸附Cd的热力学过程, R^2 为0.999 3。 Freundlich等温吸附模型适合描述PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的热力学过程, R^2 分别为0.958 7和0.982 3。自由香菇对Cd的理论最大吸附量 $q_{m-Langmuir}$ (2.832 1 mg g⁻¹) 小于PVA-SA固定香菇的理论最大吸附量 $q_{m-Langmuir}$ (6.447 5 mg g⁻¹),自由香菇吸附Pb的Freundlich模型参数 k (0.312 7) 小于PVA-SA固定香菇吸附Pb的 k (0.431 0),香菇固定后吸附Cd和Pb的能力有所提高。PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的吸附平衡时间分别为3 h和7 h,比自由香菇吸附Pb和Cd的平衡时间(1 h)长。伪二级动力学模型能很好地拟合固定香菇吸附Pb和Cd的动力学过程, R^2 分别为0.999 9和0.994 6,由该模型计算出的对Pb和Cd的平衡吸附量理论值分别为0.453 6 mg g⁻¹和0.2060 mg Cd g⁻¹。伪二级动力学模型能很好地拟合固定香菇吸附Pb和Cd的动力学过程,由该模型计算出的固定香菇对Pb和Cd的平衡吸附量理论值分别为0.453 6 mg g⁻¹和0.206 0 mg g⁻¹,自由香菇对Pb和Cd的平衡吸附量理论值分别为1.817 2 mg g⁻¹和0.842 5 mg g⁻¹。PVA-SA固定香菇吸附Pb/Cd的伪二级动力学反应速率常数 k_2 为1.324 1/1.253 1,自由香菇吸附Pb/Cd的 k_2 为0.780 5/0.213 0,自由香菇吸附Pb/Cd的 k_2 大于固定香菇的 k_2 ,表明固定香菇吸附Pb/Cd达到平衡所需要的时间比自由香菇所需要的时间长。图3 表6 参16

关键词 PVA-SA; 固定; 香菇废弃物; 热力学

CLC X703

Optimal Condition of PVA-SA Immobilizing *Lentinus edodes* Residue for Absorbing Lead and Cadmium*

MA Pei^{1,2}, ZHANG Dan^{1**} & HE Haijiang^{1,2}

(¹Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Conservancy, Chengdu 610041, China)

(²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In this study, *Lentinus edodes* residue was immobilized by polyvinyl alcohol-Na-alginate (PVA-SA) for lead and cadmium biosorption. Based on the ability of absorbing lead and cadmium from aqueous solution, the mechanical strength and balling property, an orthogonal experiment was done to confirm the optimal condition of PVA-SA immobilizing *L. edodes*. The optimal immobilization condition for absorbing lead was 8% (m/V) PVA + 1% sodium alginate + 3% *L. edodes* + 2% CaCl₂ saturated boric acid solution, with biosorption rate of 95.4%, while that for absorbing cadmium were 5% PVA + 1% SA + 3% *L. edodes* + 2% CaCl₂, with biosorption rate of 63.7%. Langmuir model best described free *L. edodes* Pb²⁺ biosorption isotherm, with R^2 0.993 9. Freundlich model best fitted free *L. edodes* Cd²⁺ biosorption isotherm, with R^2 0.999 3. Freundlich model best fitted Pb²⁺ and Cd²⁺ isotherm biosorption process by PVA-SA immobilizing *L. edodes*, with R^2 0.958 7 and 0.982 3, respectively. The theoretic maximum biosorption quantities $q_{(Cd-m-Langmuir, free)}$ 2.832 1 < $q_{(m-Langmuir, immobilization)}$ 6.447 5 indicated after immobilizing treatment, capacity of *L. edodes* for Cd²⁺ biosorption increased. $K_{(Pb-Freundlich, free)}$ 0.312 7 < $K_{(Pb-Freundlich, immobilization)}$ 0.431 0 showed after immobilizing treatment, capacity of *L. edodes* for Pb²⁺ biosorption also increased. Cd²⁺ and Pb²⁺ biosorbed by *L. edodes* reached equilibrium within 60 min with equilibrium quantities q_e of 1.812 mg/g and 0.844 mg/g, respectively, while that by PVA-SA immobilizing *L. edodes* reached within 3 h and 7 h separately with q_e of 0.200 8 mg/g and 0.492 5 mg/g, respectively. Pseudo-second-order model well fitted Pb²⁺ and Cd²⁺ biosorption kinetics by immobilizing *L. edodes* and free *L.*

收稿日期: 2008-08-24 接受日期: 2009-05-06

*国家自然科学基金项目(No. 40871111)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40871111)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: daniezhang@imde.ac.cn)

edodes. The rate constant of Pseudo-second-order model for free *L. edodes* was k_{2Pb} 1.324 1/ k_{2Cd} 1.253 1, and that for PVA-SA immobilizing *L. edodes* was k_{2Pb} 0.780 5 and k_{2Cd} 0.213 0. Fig 3, Tab 6, Ref 16

Keywords PVA-SA; immobilization; *Lentinus edodes* residue; thermodynamics
CLC X703

固定细胞技术是20世纪60年代初发展起来的生物工程技术,它克服了自由菌体在废水处理中存在的生物细胞小、与水溶液分离难、易造成二次污染等缺点,具有处理效率高、装置占地少、吸附材料可重复利用等优点,在废水处理领域有着广阔的应用前景^[1]。目前常用的固定方法有载体结合法、交联法和包埋法3种^[2]。在各种固定方法中,以利用高分子聚合物在形成凝胶的过程中将微生物固定在其内部的包埋法优点更加明显。开发利用廉价、有足够机械、物理和化学稳定性的固定载体成为固定技术能否应用于重金属污水处理领域的关键。聚乙烯醇(PVA)因无毒、价廉、抗微生物分解和机械强度高等特点受到重视,被认为是目前最有效的固定载体之一^[3-4]。固定技术除了会受到载体特性的影响外,还会受到生物吸附剂的特点、载体和浓度以及固定环境的影响。菌粉粒度不仅影响到菌粉是否能够与固定剂充分混合,而且对菌粉吸附重金属的能力也有显著影响。高庭艳利用金针菇废弃物吸附Pb和Cd时发现,粒径越小吸附能力越强^[5]。载体浓度直接影响固定细胞的性能。载体浓度越高,固定小球的强度越大,但黏度增加,使得操作难度增加,且不利于基质的传递^[3]。微生物浓度高,其与载体的接触几率增加,微生物浓度的高低直接影响固定球体的成球性、机械强度和耐酸性等。固定环境影响固定过程,包括固定剂的种类和浓度,常用的固定剂有 H_3BO_3 、 $CaCl_2$ 和 $AlCl_3$ 等^[7-8]。PVA中添加海藻酸钠(SA)可以明显改善PVA的成球性,同时避免了PVA-SA固定香菇在制备过程中的粘连现象。但SA的添加量不宜过高,因为在含 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等阳离子的溶液中SA极不稳定,易破碎和溶解^[9]。

食用菌是近年来被研究证明能够大量积累重金属的大型真菌^[10-11]。香菇(*Lentinus edodes*)在我国种植面积大,资源化利用香菇废弃物,不仅材料来源广,而且固定死体细胞没有载体毒性及对生物活性的限制。国内学者对固定技术处理重金属废水的研究相对较少,国外对该领域进行了大量的研究,主要集中在对霉和活体细胞固定的研究,有关固定死体细胞的研究相对较少。本研究通过设计PVA浓度、SA浓度、 $CaCl_2$ 浓度以及菌体浓度4因素4水平的正交试验,选取影响Pb和Cd吸附的主要因素,以获得制作PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的最佳配方,为开发利用香菇废弃物处理重金属废水提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

化学试剂: 99.99%的Cd粉,分析纯的 HNO_3 , SA, PVA, 无水 $CaCl_2$, NaOH, HCl, H_3BO_3 。

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实用部分剪下洗净,于恒温干燥箱中(50 ± 2) °C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,放入广口瓶中,备用。

Cd储备液($\rho = 1000 \text{ mg L}^{-1}$)的配制: 称取纯金属镉0.100 0 g溶于少量HCl($V/V = 1:1$)中,溶解完全后,加浓 HNO_3 1 mL,去离子水定容至100 mL,摇匀。

Pb储备液($\rho = 1000 \text{ mg L}^{-1}$)的配制: 称取1.599 0 g $Pb(NO_3)_2$,溶于含有100 mL比重1.42 g/cm³ HNO_3 的适量去离子水中,移入1 000 mL容量瓶,去离子水稀释至刻度,摇匀。

pH值用1 mol L⁻¹ NaOH或HCl调节。

1.2 仪器

回旋式振荡器(HY-5),电子天平(FA2001N,感量0.001),恒温干燥箱(DFG801),原子吸收光谱仪(AAS 澳大利亚产, GBC9322AA),中速定性滤纸($\Phi = 9 \text{ cm}$),广泛pH试纸(pH 1~14),粉碎机(FZ102)。

1.3 试验方法

本文以PVA、SA、饱和 H_3BO_3 中 $CaCl_2$ 的浓度以及菌体的加入量为影响因素,每个因素选取4个水平,进行正交试验,以Pb和Cd的吸附率为主要评价指标,结合PVA-SA固定香菇的成球性、机械强度和耐酸性等物理化学性质综合评价,选择最优化的PVA-SA固定香菇配方,正交试验水平见表1。

1.3.1 PVA-SA固定香菇的制作及理化性质测试

表1 正交试验因素水平表

Table 1 Levels of factors in orthogonal experiment (m/V)

水平 Level	因素 Factor			
	PVA	SA	$CaCl_2$	香菇粉 <i>L. edodes</i>
1	5	0.2	2	0.5
2	8	0.5	3	1
3	10	0.8	4	2
4	12	1	5	3

香菇的制作: 按照正交试验表1和试验方案(表2)制作PVA-SA固定香菇,称取PVA和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 °C,加入干香菇菌粉使菌粉浓度为0.5%~3%,混合均匀,成为菌藻质。用装有7~9号针头的注射器将菌藻质挤入含2%~5% $CaCl_2$ 的饱和 H_3BO_3 溶液中,不断搅拌成为菌藻吸附剂小球,静置固定24 h后用蒸馏水洗净,然后在烘箱中(50 ± 2) °C恒温干燥至恒重,放入广口瓶中备用。具体制作过程见图1。

PVA-SA固定香菇理化性质测试: ① 机械强度测试,

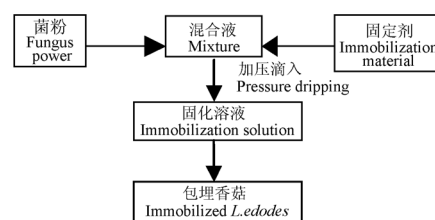


图1 PVA-SA固定香菇的制备

Fig. 1 Process of PVA-SA immobilizing *L. edodes*

用手捏固定好的PVA-SA固定香菇,以此定性描述小球的强度^[13];②耐酸性测试,取固定颗粒50颗,置于pH 2的HCl溶液中浸泡2 h,然后采用上述①的方法检验其机械强度.③对金属的吸附能力试验,取金属溶液(Pb: $\rho=10\text{ mg L}^{-1}$, pH 5~6; Cd: $\rho=5\text{ mg L}^{-1}$, pH 5~6) 25 mL于250 mL具塞三角瓶内,分别加入不同固定菌体0.5 g,室温下震荡吸附3 h.用中速定量滤纸过滤,用原子吸收分光光度计(AAS)测定滤液中Pb和Cd的含量.

1.3.2 Pb和Cd吸附动力学试验 自由香菇的动力学试验:分别取Pb($\rho=10\text{ mg L}^{-1}$, pH 5~6)和Cd($\rho=5\text{ mg L}^{-1}$, pH 5~6)溶液25 mL于250 mL具塞三角瓶内,加入100 mg香菇,使香菇浓度为4 mg L⁻¹,室温下震荡吸附1、3、5、10、40、60、100、140、180、240、300、360、420、480、540 min, PVA-SA固定香菇的动力学试验:分别取Pb($\rho=10\text{ mg L}^{-1}$, pH 5~6)和Cd($\rho=5\text{ mg L}^{-1}$, pH 5~6)金属溶液25 mL于250 mL具塞三角瓶内,加入500 mg PVA-SA固定香菇;室温下震荡吸附1、3、5、10、30、50、60、80 min.

用中速定性滤纸过滤,滤液用AAS测定Pb和Cd的含量.

1.3.3 Pb和Cd吸附热力学试验 自由香菇的吸附热力学试验:配制浓度分别为10、20、40、60、80、100 mg L⁻¹的金属溶液,取25 mL于250 mL具塞三角瓶内,加入自由香菇100 mg,调节金属溶液pH值为5~6,于30 ℃下恒温震荡1 h,用中速定性滤纸过滤,滤液用AAS测定Pb和Cd的含量.

固定香菇的吸附热力学试验:配制金属离子的浓度分别为5、20、40、80、120 mg L⁻¹,取25 mL于250 mL具塞三角瓶内,加入PVA-SA固定香菇200 mg,调节金属离子标准液pH值为5~6,于30 ℃下恒温震荡至各自平衡时间,用中速定性滤纸过滤,滤液用AAS测定Pb和Cd的含量.

1.4 试验中的化学量及数据处理

吸附剂的重金属吸附率计算公式如下:

$$X=(C_0-C_e)/C_0$$

式中, X 为吸附率(%); C_0 为溶液中金属离子的初始浓度(mg L⁻¹); C_e 为溶液中金属离子的平衡浓度(mg L⁻¹); V 为金属溶液

的体积(mL).

2 结果与分析

2.1 最佳固定方法的确定

选取PVA浓度(A)、SA浓度(B)、CaCl₂浓度(C)以及菌体浓度(D)4个因素,按照4因素4水平正交试验设计完成的试验结果见表2.

2.1.1 PVA-SA固定香菇理化性质比较 从表2中可以看出, PVA浓度为8%和10%时, PVA-SA固定香菇的成球性较好. PVA浓度过低或过高成球都比较困难,如1#和13#小球. SA浓度的提高可以明显改善PVA-H₃BO₃小球的成球性,如当PVA含量为5%时, SA浓度为0.2%的1#小球成球性差; SA浓度为0.8%的3#小球成球性良好,且没有出现1#小球的粘连现象. 在PVA含量一定的情况下,希望能够固定更多的香菇粉,但香菇粉的增加会使PVA-H₃BO₃小球出现拖尾现象,如将8#小球香菇粉的浓度增加到4%,小球出现明显的拖尾,成球性差. 另外,香菇粉浓度的增加会干扰PVA与H₃BO₃进行充分交联,降低小球的机械强度. PVA浓度是影响小球强度及耐酸性的最重要因子. 总体来看,随着PVA浓度的增加, PVA-H₃BO₃小球的机械强度和耐酸性逐渐增加.

2.1.2 确定吸附Pb和Cd的PVA-SA固定香菇的最佳配方 表3是PVA-SA固定香菇对Pb和Cd吸附率的正交试验方差分析. 平方和越大,表示该因素对PVA-SA固定香菇Pb和Cd吸附率的影响越大. 从表3中可以看出,各个因素对PVA-SA固定香菇Pb吸附率影响的大小次序为CaCl₂浓度>香菇粉浓度>PVA浓度>SA浓度,对PVA-SA固定香菇Cd吸附率影响的大小次序为PVA浓度>CaCl₂浓度>SA浓度>香菇粉浓度. 方差分析结果表明, PVA浓度、SA浓度、CaCl₂浓度和香菇粉浓度对PVA-SA固定香菇Pb吸附率的影响均不显著. PVA浓度对PVA-SA固定香菇吸附Cd的吸附率影响显著,其它3个因素对Cd吸附率的影响不显著.

表4是4个因素各水平的金属离子吸附率均值. 对于每一个因素来讲,均值越大,表示该水平下金属离子的吸附率越

表2 正交试验方案和试验结果

Table 2 Design and results of orthogonal experiment

标识 Mark	因素 Factors				成球性 Balling property	机械强度 Mechanical strength	耐酸性 Acid tolerance	Pb吸附率 Pb biosorption rate (r/%)	Cd吸附率 Cd biosorption rate (r/%)
	A	B	C	D					
1	1 (5%PVA)	1 (0.2% SA)	1 (2% CaCl ₂)	1 (0.5% <i>L. edodes</i>)	差 Poor	差 Poor	差 Poor	92.34	61.00
2	1	2 (0.5% SA)	2 (3% CaCl ₂)	2 (1% <i>L. edodes</i>)	中 Moderate	差 Poor	差 Poor	90.50	39.98
3	1	3 (0.8% SA)	3 (4% CaCl ₂)	3 (2% <i>L. edodes</i>)	优 Excellent	中 Moderate	中 Moderate	89.15	51.44
4	1	4 (1.0% SA)	4 (5% CaCl ₂)	4 (3% <i>L. edodes</i>)	中 Moderate	中 Moderate	差 Poor	90.15	51.76
5	2 (8%PVA)	1	2	3	差 Poor	优 Excellent	优 Excellent	87.05	47.88
6	2	2	1	4	优 Excellent	良 Nice	良 Nice	92.42	54.04
7	2	3	4	1	良 Nice	优 Excellent	良 Nice	85.86	42.18
8	2	4	3	2	优 Excellent	优 Excellent	良 Nice	89.92	54.38
9	3 (10%PVA)	1	3	4	优 Excellent	良 Nice	良 Nice	87.89	39.58
10	3	2	4	3	良 Nice	良 Nice	中 Moderate	85.39	36.23
11	3	3	1	2	优 Excellent	优 Excellent	优 Excellent	89.44	44.70
12	3	4	2	1	良 Nice	优 Excellent	优 Excellent	88.76	46.54
13	4 (12%PVA)	1	4	2	差 Poor	良 Nice	优 Excellent	71.63	28.71
14	4	2	3	1	良 Nice	优 Excellent	优 Excellent	88.68	34.75
15	4	3	2	4	差 Poor	中 Moderate	良 Nice	92.24	36.58
16	4	4	1	3	中 Moderate	良 Nice	良 Nice	92.39	35.40

表3 PVA-SA固定香菇对铅和镉吸附的正交试验方差分析
Table 3 Variance analysis of Pb and Cd absorption by PVA-SA immobilizing *L. edodes*

变异来源 Source of variance	Pb			Cd		
	自由度 Degree of freedom	平方和 Sum of square	<i>F</i>	自由度 Degree of freedom	平方和 Sum of square	<i>F</i>
PVA浓度 PVA concentration	3	44.38	0.742	3	914.37	16.050*
SA浓度 SA concentration	3	54.75	0.915	3	29.61	0.520
CaCl ₂ 浓度 CaCl ₂ concentration	3	158.83	2.654	3	167.65	2.943
香菇浓度 <i>L. edodes</i> concentration	3	57.03	0.953	3	26.21	0.460
误差 Error	3	59.84		3	56.97	
总和 Total	15	374.83		15	1194.81	

大. 当PVA为8%时, PVA-SA固定香菇对Pb的吸附率高于其它水平, 为90.34%; 当PVA为5%时, PVA-SA固定香菇对Cd的吸附率高于其它水平, 为53.55%. 当SA为1%时, PVA-SA固定香菇对Pb和Cd的吸附率高于其它水平, 分别为90.57%和47.02%. 当CaCl₂为2%时, PVA-SA固定香菇对Pb和Cd的吸附率高于其它水平, 分别为91.69%和48.79%. 当香菇粉浓度为3%时, PVA-SA固定香菇对Pb和Cd的吸附率高于其它水平, 分别为90.69%和45.49%. 由此可知, PVA-SA固定香菇吸附Pb的最佳配方为8% PVA + 1% SA + 2% CaCl₂ + 3% 香菇粉, 吸附Cd的最佳配方为5% PVA + 1% SA + 2% CaCl₂ + 3% 香菇粉. 由2.1.1节的分析可知, 8% PVA制成的香菇小球成球性、机械强度和耐酸性都较好. 5% PVA制成的香菇小球理化性质差, 但当SA浓度为0.8%和1.0%时, PVA-SA固定香菇的成球性、机械强度和耐酸性都较好. 正交试验得出的固定香菇吸附Cd的最佳配中SA浓度为1%, 预计PVA-SA固定香菇的理化性质会较好. 按照此配方制作的PVA-SA固定香菇对Pb和Cd的吸附率分别为95.4%和63.7%, 二小球的成球性、机械强度和耐酸性都较好.

2.2 PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的动力学研究

2.2.1 PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的动力学过程 图2描绘的是PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd随时间的变化. 可以看

出, PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的过程分为快速和慢速两个阶段. 在吸附发生的前1 h内, Cd的吸附率迅速从0增加到53.51%, Pb的吸附率迅速从0增加到93%; 此后Pb和Cd的吸附率增加都比较平缓. PVA-SA固定香菇吸附Cd在7 h后达到平衡, 而Pb在3 h后达到平衡, 平衡吸附量分别为0.200 8 mg/和0.492 5 mg g⁻¹.

自由香菇对Pb和Cd的吸附过程可以分为两个阶段(图3). 第一阶段, 自由香菇在前10 min内对Pb和Cd的吸附率可迅速增加到67%和58%; 第二阶段, Pb和Cd的吸附率增加缓慢. 震荡时间60 min时, 自由香菇对Pb和Cd的吸附都达到平衡, Pb和Cd的平衡吸附量分别为1.812 mg g⁻¹和0.844 mg g⁻¹.

PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的平衡时间比自由香菇吸附Cd和Pb的平衡时间(1 h)长得多. 这与一些学者得出的结果类似, Liu N等发现固定少根根霉比自由少根根霉吸附²⁴¹Am的平衡时间长1 h^[6]. 王娜等在比较自由和固定SRB污泥吸附Zn²⁺时也发现了同样的结果^[13]. 出现这种现象的原因可能与固定吸附剂吸附重金属的过程有关, 包括: 固定生物载体表面对重金属离子的吸附作用重金属离子向载体内部的扩散传质作用、菌体对重金属离子的吸附作用以及生物离子的交换树脂作用等^[14], 此外, 吸附过程还受载体孔隙结构和大小等特点的影响.

表4 正交试验各水平的金属离子吸附率均值(*r*/%)
Table 4 Mean biosorption rates of Pb and Cd by PVA-SA immobilizing *L. edodes* from orthogonal experiment (*r*/%)

水平 Level	Pb				Cd			
	A	B	C	D	A	B	C	D
1	89.98	85.57	91.69	89.09	53.55	44.29	48.79	44.57
2	90.34	89.17	90.35	85.54	49.62	43.75	45.25	44.44
3	87.87	89.14	88.99	89.12	41.76	43.73	45.04	42.74
4	86.24	90.57	83.41	90.69	33.86	47.02	39.72	45.49

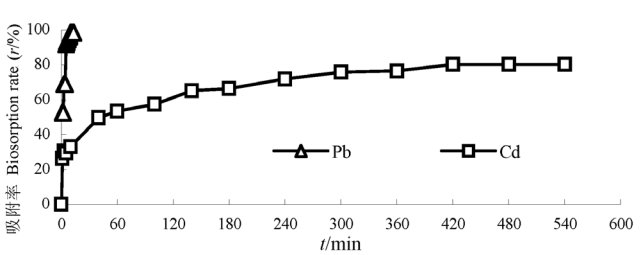


图2 时间对PVA-SA固定香菇吸附铅和镉的影响
Fig. 2 Effect of time on Pb and Cd biosorption rate by PVA-SA immobilizing *L. edodes*

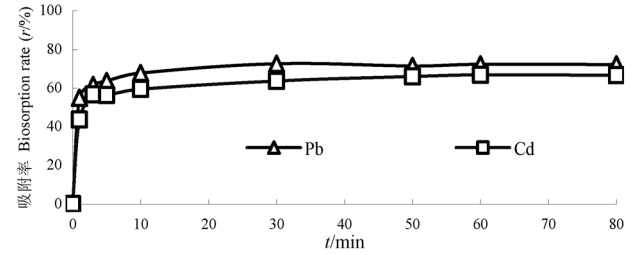


图3 时间对自由香菇吸附铅和镉的影响
Fig. 3 Effect of time on Pb and Cd biosorption rate by free *L. edodes*

2.2.2 Pb和Cd的吸附动力学模型 吸附平衡分析是衡量吸附剂亲和力和吸附容量的基础. 通常用于描述金属离子生物吸附过程的动力学方程有伪一级速度方程 (Pseudo-first-order) 和伪二级速度方程 (Pseudo-second-order). 张丹等研究木耳对Cu和Pb的生物吸附服从伪二级生物吸附动力学方程^[15]. 范瑞梅等研究结果表明伪二级速度动力学方程比伪一级速度吸附动力学模型更适合描述克劳氏芽孢杆菌 (*Bacillus clausii* S-4) 吸附Zn的过程^[16].

本研究用伪二级动力学拟合了PVA-SA固定香菇和自由香菇对Pb和Cd的吸附动力学过程, 结果见表5. 伪二级动力学模型可以很好地拟合PVA-SA固定香菇对Pb和Cd的吸附动力学过程, 相关系数 R^2 分别为0.999 9和0.994 6, 理论平衡吸附量分别为0.453 6 mg g⁻¹和0.206 0 mg g⁻¹. 由模型计算出的PVA-SA固定香菇吸附Pb的速率参数 k_2 (0.780 5) 大于PVA-SA固定香菇吸附Cd的速率参数 k_2 (0.213 0), 说明PVA-SA固定香菇吸附Pb的速度比吸附Cd的速度快. 自由香菇吸附Pb和Cd的动力学拟合结果的相关系数 R^2 分别为0.999 9和0.999 8, 理论平衡吸附量分别为1.817 mg g⁻¹和0.8425 mg g⁻¹, 即伪二级动力学也能很好地描述自由香菇吸附Pb和Cd的动力学过程. 从反应速率常数 k_2 来看, 自由香菇吸附Pb/Cd的 k_2 大于固定香菇的 k_2 , 表明固定香菇吸附Pb/Cd达到平衡所需要的时间比自由香菇所需要的时间长.

表5 伪二级动力学方程拟合Pb和Cd吸附速率曲线的参数表

Table 5 Parameters of pseudo-second-order kinetic for Pb²⁺ and Cd²⁺ biosorption

吸附剂 Adsorbent	吸附质 Adsorbate	伪二级动力学拟合参数 Parameters of pseudo-second-order kinetic			表达式 Equation
		$q_e/\text{mg g}^{-1}$ (Dry biomass)	k_2	R^2	
PVA-SA固定香菇	Pb(II)	0.453576	0.7805	0.9999	$y = 2.0247x + 6.2277$
PVA-SA immobilizing <i>L. edodes</i>	Cd(II)	0.206075	0.2130	0.9946	$y = 4.8526x + 110.54$
自由香菇	Pb(II)	1.817191	1.3241	0.9999	$y = 0.5503x + 0.2287$
Free <i>L. edodes</i>	Cd(II)	0.842531	1.2531	0.9998	$y = 1.1869x + 1.1242$

2.3 PVA-SA固定香菇和自由香菇吸附Pb和Cd的热力学研究

热力学研究有助于把握吸附过程的本质, 确定吸附剂对各重金属离子的最大吸附容量. 本研究运用Langmuir和Freundlich等温吸附模型对PVA-SA固定香菇和自由香菇吸附Pb和Cd的热力学进行模拟, 探讨固定处理对香菇吸附Pb和Cd能力的影响, 结果见表6. Langmuir和Freundlich等温吸附模型能较好地描述自由香菇吸附Pb的热力学过程. 相关系数 R^2 分别为0.993 9和0.939 1, Langmuir模型比Freundlich模型的拟合结果更好. Freundlich和Langmuir模型能很好地描述自由香菇吸附Cd的热力学过程, 相关系数 R^2 分别为0.999 3和0.979 4, Freundlich模型比Langmuir模型拟合结果更好.

表6 溶液中Pb和Cd的吸附热力学模型参数

Table 6 Isotherm parameters of model for Pb and Cd isotherm biosorption

热力学模型 Isotherm model	参数 Parameter	自由香菇 Free <i>L. edodes</i>		PVA-SA固定香菇 PVA-SA immobilizing <i>edodes</i>	
		Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	$q_m/\text{mg g}^{-1}$ (Dry biomass)	72.9927	2.8321	-0.4624	6.4475
	$b \times 100$ Langmuir constant	0.8375	3.1762	-100.95	5.916
	R^2	0.9939	0.9391	0.9898	0.9981
Freundlich	k Freundlich constant	0.7704	0.3127	3.0401	0.4310
	n Freundlich constant	1.1675	1.0314	0.1282	1.5099
	R^2	0.9794	0.9993	0.9587	0.9823

b 为Langmuir常数, k 和 n 是Freundlich常数 b : Langmuir constant; k, n : Freundlich constant

Freundlich模型能很好地描述PVA-SA固定香菇吸附Pb的热力学过程, 相关系数 R^2 为0.958 7; Langmuir模型拟合结果中, 理论最大吸附量 $q_m = -0.462 4 < 0$, 不合实际, 因此Langmuir模型不适合描述PVA-SA固定香菇吸附Pb的热力学过程. Freundlich和Langmuir模型能很好地描述PVA-SA固定香菇吸附Cd的热力学过程, 相关系数 R^2 分别为0.998 1和0.982 3, Langmuir模型结果更好. 用Freundlich模型计算出的PVA-SA固定香菇吸附Pb的 k (0.431 0) 大于自由香菇吸附Pb的 k (0.312 7), 香菇固定后对Pb的吸附能力提高了. PVA-SA固定香菇吸附Cd的最大理论吸附量 $q_{m-\text{Langmuir}}$ (6.447 5 mg g⁻¹) 大于自由香菇吸附Cd的最大理论吸附量 $q_{m-\text{Langmuir}}$ (2.832 1 mg g⁻¹), 香菇固定后吸附Cd的能力提高了; Freundlich模型计算出PVA-SA固定香菇吸附Pb的 k (3.040 1) 小于PVA-SA固定香菇吸附Cd的 k (0.431 0), 表明PVA-SA固定香菇吸附Pb的能力强于吸附Cd的能力.

3 结论

以PVA、SA、CaCl₂和香菇粉浓度为因素, 设计正交试验.

影响PVA-SA固定香菇吸附Pb的因素主次关系为CaCl₂浓度>香菇粉浓度>PVA浓度>SA浓度; 影响PVA-SA固定香菇吸附Cd的因素主次关系为PVA浓度>CaCl₂浓度>SA浓度>香菇粉浓度; 方差分析结果表明, PVA、SA、CaCl₂和香菇

粉浓度对PVA-SA固定香菇吸附Pb的吸附率影响均不显著, PVA浓度对PVA-SA固定香菇吸附Cd的吸附率影响显著, 其它3个因素的影响均不显著.

PVA-SA固定香菇吸附Pb的最佳配是8% PVA + 1% SA + 3%香菇粉 + 2% CaCl₂的饱和H₃BO₃, 对Pb的吸附率为95.4%, PVA-SA固定香菇吸附Cd的最佳配是5% PVA + 1% SA + 3%香菇粉 + 2% CaCl₂的饱和H₃BO₃, 对Cd的吸附率为63.7%, 二小球的成球性、机械强度和耐酸性都较好.

Langmuir等温吸附模型能最好地拟合香菇吸附Pb的热力学过程, 相关系数 R^2 为0.993 9, 其次是Freundlich模型, 相关系数 R^2 为0.939 1; Freundlich模型能很好地描述香菇吸附Cd的热力学过程, R^2 为0.999 3, 其次是Langmuir模型, R^2 为

0.939 1. Freundlich等温吸附模型适合描述PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的热力学过程, R^2 分别达到0.958 7和0.982 3. PVA-SA固定香菇吸附Pb的能力比吸附Cd的能力强. 自由香菇Cd的理论最大吸附量 $q_{m-Langmuir}$ ($2.832\ 1\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$) 小于PVA-SA固定香菇Cd的 $q_{m-Langmuir}$ ($6.447\ 5\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$), 自由香菇吸附Pb的Freundlich模型参数 k (0.312 7) 小于PVA-SA固定香菇吸附Pb的 k (0.431 0), 香菇固定后吸附Cd和Pb的能力提高了.

自由香菇吸附Pb和Cd的平衡时间为60 min, 平衡吸附量分别为 $1.812\ \text{mg}\ \text{g}^{-1}$ 和 $0.844\ \text{mg}\ \text{g}^{-1}$; PVA-SA固定香菇吸附Pb和Cd的平衡时间分别为3 h和7 h, 平衡吸附量分别为 $0.201\ \text{mg}\ \text{g}^{-1}$ 和 $0.493\ \text{mg}\ \text{g}^{-1}$.

伪二级动力学模型能很好地拟合固定香菇吸附Pb和Cd的动力学过程, 相关系数 R^2 分别为0.999 9和0.994 6, 理论平衡吸附量分别为 $0.454\ \text{mg}\ \text{g}^{-1}$ 和 $0.206\ \text{mg}\ \text{g}^{-1}$. 伪二级动力学模型能很好地拟合自由香菇吸附Pb和Cd的动力学过程, R^2 分别为0.999 9和0.999 8, 由该模型计算出的理论平衡吸附量分别为 $1.817\ 2\ \text{mg}\ \text{g}^{-1}$ 和 $0.842\ 5\ \text{mg}\ \text{g}^{-1}$. 自由香菇吸附Pb/Cd的 k_2 大于固定香菇的 k_2 , 表明固定香菇吸附Pb/Cd达到平衡所需要的时间比自由香菇所需要的时间长.

References

- Wu XL (吴晓磊). Entrapment microorganism technology in treating wastewater. *Water Supply & Drainage China* (中国给排水), 1993, **9** (5): 42~46
- Yu YX (俞毓馨), Wu GQ (吴国庆), Meng XT (孟宪庭), Yang HF (杨惠芳). *Enchiridion of Environmental Engineering Checkout*. Beijing, China (北京): Publishing Company of Environmental Science in China, 1990
- Qi SB (齐水冰), Luo JZ (罗建中), Qiao QX (乔庆霞). Entrapment microorganism technology of treating wastewater. *Shanghai Environ Prot* (上海环境科学), 2002, **21** (3): 185~195
- Li F (李峰), Lü XW (吕锡武), Yan W (严伟). The research on embedding biomass using polyvinyl alcohol. *Water Supply & Drainage China* (中国给水排水), 2000, **16** (12): 14~17
- Gao TY (高庭艳). Biosorption of Cd(II) and Pb(II) from water solution by waste of edible mushroom: [Master's Degree Paper]. Chengdu, China (成都): Chengdu Institute of Mountain Hazards and Environment Chinese Academy of Sciences, 2008
- Liu N, Yang Y, Luo S, Zhang T, Jin J, Liao J. Biosorption of ^{241}Am by *Rhizopus arrhizus*: Preliminary investigation and evaluation. *Appl Radiat Isot*, 2002, **57** (2): 139~143
- Li T (李彤), Yu YX (俞毓馨), Hu JC (胡纪萃). A study on the treatment of LAS in detergent waste water with PVA entrapped entrapment cells. *Chin J Environ Sci* (环境科学), **13** (5): 16~20
- Liu L (刘蕾), Li J (李杰), Wang YE (王亚娥). The investment materials of bio-entrapment technology. *Water Purif Technol* (净水技术), 2005, **24** (1): 40~42
- Yu X (于霞). Studies on treatment of lead-bearing wastewater by entrapment *Rhizopus oligosporus*: [Doctor's Degree Paper]. Guangzhou, China (广州): Sun yat-sen University, 2002
- Li Y (黎勇). Concentration analysis of heavy metals in edible fungi from Chongqing and characterization of the absorption for Hg^{2+} in *Pleurotostreatus*: [Doctor's Degree Paper]. Chongqing, China (重庆): Agricultural of Southwest University, 2005
- Xu LH (徐丽红), Chen QB (陈俏彪), Ye CW (叶长文), Wu YM (吴应森), Li X (李鑫). The study on heavy metal accumulation discipline of edible mushroom. *Agric Environ Sci J* (农业环境科学学报), 2005, **24** (Suppl): 42~47
- Hu G (胡罡), Zhang L (张利), Tong MR (童明容), Yu YT (俞耀庭). The characteristic of Pb(II) adsorption from aqueous solution by immobilized *Streptomyces rimosus* using polyvinyl alcohol. *Ion Exchange & Adsorption* (离子交换与吸附), 2000, **16** (6): 534~539
- Wang N (王娜), Min XB (闵小波), Wang YY (王云燕), Chai LY (柴立元), Zhou M (周敏). Comparative study on treating wastewater containing zinc by free and immobilized sludge of SRB. *Environ Sci & Technol*, 2008, **31** (11): 69~72
- Gabriel J, Baldrian P, Hladáková K, Háková M. Sorption by native and modified pellets of wood-rotting *Basidiomycetes*. *Lett Appl Microbiol*, 2001 (32): 194~198
- Zhang D (张丹), Gao JW (高健伟), Ma P (马培), He HJ (何海江). Effect of competitive interference on the metal ions biosorption by *Auricularia polytricha* mycelial. *Ecol & Environ* (生态环境), 2008, **17** (5): 1822~1827
- Fan RM (范瑞梅), Zhang BG (张保国), Zhang HX (张洪勋), Fan JH (范家恒), Wang Q (王谦), Bai ZH (白志辉). Study on adsorption of Zn^{2+} by *Bacillus clausii* S-4. *Chin J Environ Engin* (环境工程学报), 2007, **1** (8): 44~47