

青霉菌丝体分子印迹吸附膜对 Cr(Ⅲ) 的吸附性能

占金宝 苏海佳*

(北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘要: 以发酵工业废弃菌丝体为主要吸附介质,通过分子印迹技术,制备得到青霉菌丝体分子印迹吸附膜。研究了青霉菌丝体分子印迹吸附膜对 Cr^{3+} 的吸附特性、影响因素以及吸附膜的稳定性。结果表明:静态饱和吸附容量可达 65 mg/g,最佳吸附 pH 为 6,吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程;动态吸附实验穿透时间在 400 min 左右,对皮革废水中的 Cr^{3+} 的动态吸附容量为 27 mg/g;该吸附膜稳定性较好,可以多次重复使用、静态使用批次已达 60 批次。

关键词: 青霉菌丝体; 分子印迹; 吸附膜; Cr^{3+} ; 吸附

中图分类号: TQ949

引言

铬是一种有毒的重金属物质,制革、皮毛、电镀等行业产生大量含铬废水给环境造成严重危害。目前常用的铬的回收方法主要有碱沉淀回收法、焚烧氧化法、电解法、膜分离技术等^[1]。这些方法虽简单易行,但都有着一定局限性,如处理成本过高,对低含量的重金属离子处理效果差。生物吸附法主要是利用植物和微生物材料对重金属离子的吸附、积累作用,其最大优点在于原料的来源广、二次污染风险小、成本低廉、无二次污染、吸附能力强、吸附速度快等,具有广泛的应用前景^[2-3]。

通过分子印迹对生物吸附技术进行改进,可以提高生物吸附剂对目标分子的选择性^[4]。苏海佳等^[5]以废弃的菌丝体为基核,利用分子印迹技术得到的吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附容量比未印迹吸附剂提高了 30%~50%。该吸附剂对铬吸附性能明显提高,但使用批次在 20 次左右,工业化的优势不够明显。孙军德等^[6]制备得到稻根霉菌丝体表面印迹吸附剂,提高了吸附剂对废水中重金属的吸附效率但是并未考虑吸附剂稳定性问题。Kuo 等^[7]用分子印迹技术提高了生物吸附剂吸附能力,但吸附剂稳

定性较差,在批次实验中树脂破损严重而且成本较高难以工业化。

为克服上述缺点,本文主要从提高吸附性能和增强吸附剂稳定性两方面出发,结合生物吸附法、分子印迹技术和膜分离技术,研究了青霉菌丝体分子印迹吸附膜对铬的吸附效果以及吸附膜的稳定性问题。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

壳聚糖,脱乙酰度 90% 以上,实验室自制^[8]; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、环氧氯丙烷 (EPH)、浓硫酸、浓盐酸、氢氧化钠均为分析纯,北京化工厂。

spectrAA55-B 原子吸收分光光度计,美国 Varian 公司; PL203-LC 电子天平,瑞士 Mettler 公司; pH-HJ908 酸度计,北京海淀航天计算机公司; HZQ-X100 振荡培养箱,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司; 101-2AB 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 吸附膜的制备

称取一定量壳聚糖和菌丝体,用适量醋酸溶解,200 mg/L 金属 Ni^{2+} 进行印迹、EPH 交联,并涂在适宜的膜上,NaOH 固化,EDTA 解吸,再生水洗,置于烘箱烘干待用。具体过程参阅文献^[9]。

1.3 吸附容量测定

取适量的吸附膜于 50 mL 一定质量浓度含 Cr^{3+} 溶液中,室温 (25 °C) 振荡 8 h (吸附平衡) 后,测定溶液中的 Cr^{3+} 质量浓度,按式 (1) 计算吸附容量。

收稿日期: 2009-11-24

基金项目: 国家自然科学基金 (20876008)

第一作者: 1985 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: suhj@mail.buct.edu.cn

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式(1)中, Q_e 为吸附容量, mg/g; ρ_0 为吸附前 Cr^{3+} 质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时 Cr^{3+} 质量浓度, mg/L; m 为吸附膜质量, mg; V 为溶液体积, L。

1.4 动态吸附实验

选择柱高 30 cm、直径 1.0 cm 的吸附柱进行动态吸附实验。初始 Cr^{3+} 质量浓度 100 mg/L, 流速约 2 mL/min, 吸附膜质量 2.4 g。

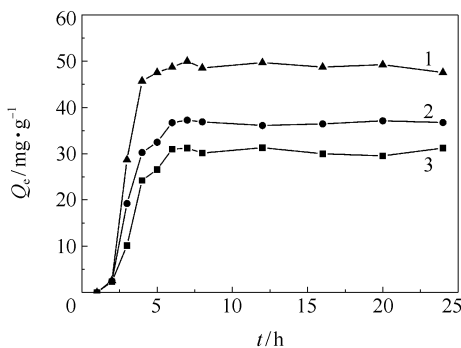
1.5 Cr^{3+} 质量浓度的测定

采用原子吸收分光光度计法^[10]测定 Cr^{3+} 质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 时间对吸附容量的影响

研究了单纯青霉菌丝体吸附剂、青霉菌丝体吸附膜、青霉菌丝体分子印迹吸附膜对 Cr^{3+} 的吸附能力随时间的变化关系。图 1 为吸附时间对吸附容量的影响, 结果表明开始 4 h 吸附容量增长较快, 但是 6 h 后吸附容量增长缓慢, 吸附基本达到平衡。3 种吸附剂吸附容量分别为 30、35、50 mg/g。青霉菌丝体分子印迹吸附膜吸附能力为未印迹吸附膜吸附能力 1.5 倍。原因是采用了分子印迹技术, 从而在青霉菌丝体吸附膜表面留下重金属离子的印迹或空穴。吸附膜制备时模板离子含量越高, 活性基团保护越多, 吸附膜对模板离子的吸附容量越大^[11]。



1—青霉菌丝体分子印迹吸附膜; 2—青霉菌丝体吸附膜; 3—单纯青霉菌丝体吸附剂

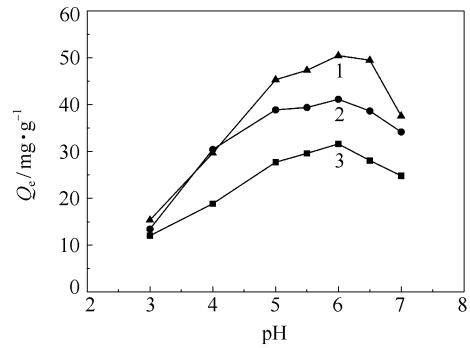
图 1 吸附时间对吸附容量的影响

Fig. 1 Effect of adsorption time on adsorption capacity

2.2 溶液 pH 对吸附容量的影响

图 2 为溶液 pH 对吸附容量的影响, 结果表明, pH 对 3 种类型吸附膜的吸附能力都有很大的影响。pH 为 5~6 时, 3 种吸附剂的吸附容量都比较高, 当

pH < 5 时吸附量急剧下降, 原因是随着 H^+ 的浓度增加, H^+ 与 Cr^{3+} 产生竞争吸附, 从而使 Cr^{3+} 吸附量减少; pH > 6 时, Cr^{3+} 的吸附量降低, 原因是部分 Cr^{3+} 已经转换成了 $Cr(OH)_3$, 而不能被吸附膜所吸附^[12]。在以后研究中可通过调节废水的 pH 来选择最佳吸附条件。



1—青霉菌丝体分子印迹吸附膜; 2—青霉菌丝体吸附膜; 3—单纯青霉菌丝体吸附剂

图 2 溶液 pH 对吸附容量的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption capacity

2.3 吸附膜的等温吸附线

以青霉菌丝体分子印迹吸附膜作为吸附介质, 研究了吸附膜对不同初始质量浓度的 Cr^{3+} 溶液的吸附效果。图 3 为初始质量浓度对吸附容量的影响, 结果表明青霉菌丝体分子印迹吸附膜的吸附容量最高可达 65 mg/g 左右。菌丝体表面印迹吸附膜的吸附曲线符合 Langmuir 等温式 ($\rho_e/Q_e = 0.17395 + 0.0133\rho_e, R^2 = 0.99895$)。说明表面印迹吸附膜对 Cr^{3+} 的吸附以单分子吸附为主, 属于单分子层化学吸附。

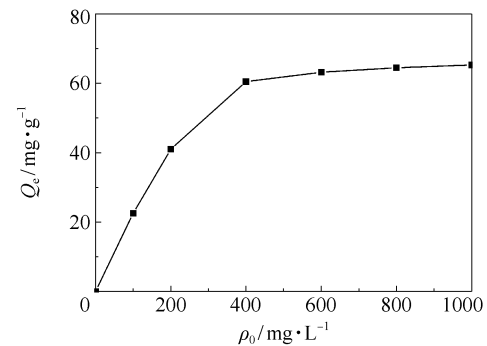


图 3 初始质量浓度对吸附容量的影响

Fig. 3 Effect of mass concentration on adsorption capacity

2.4 吸附膜的动态吸附效果

考察了吸附膜对皮革废水的动态吸附效果。图 4 为吸附穿透曲线, 结果表明动态吸附容量为 27

mg/g; 吸附膜对铬离子有较好的动态吸附效果。200 min 之前流出液中 Cr^{3+} 质量浓度基本可以达到 1.5 mg/L 以下。动态吸附的穿透时间在 400 min 左右。

稀酸可以将 Cr^{3+} 解吸下来。洗脱峰比较集中, 但也存在一定的拖尾现象。当达到解吸高峰期时流出液 Cr^{3+} 质量浓度可以达到将近 1000 mg/L, 能够有效地回收金属 Cr^{3+} 。200 min 时洗脱基本完成, Cr^{3+} 可以全部洗脱下来。

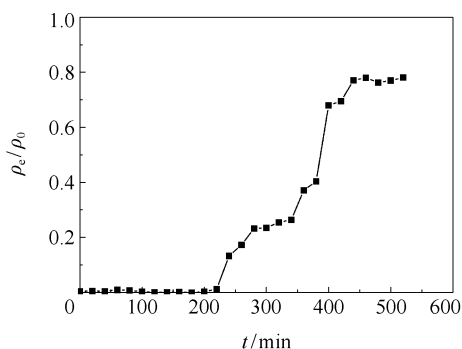


图4 吸附膜对铬盐吸附穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curve for adsorption of chromium by the adsorption membrane

2.5 吸附膜的批次吸附实验

将皮革废水过滤除去杂质后, 对其进行吸附批次实验。图5为铬盐的吸附效果批次研究, 结果表明铬的去除率在96%以上(初始质量浓度50 mg/L)。处理后的废水中 Cr^{3+} 质量浓度可以降低到1.5 mg/L以下。实验已进行到60批次, 吸附膜脱落率为9%, 吸附膜质量依然良好, 未见明显的菌丝体脱落现象, 说明吸附膜具有良好的稳定性。

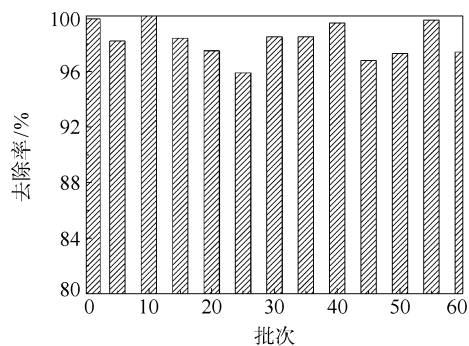


图5 吸附膜对铬盐的吸附效果批次实验

Fig. 5 Batch experiment of adsorption to chromium by adsorption membrane

Gupta 等^[13] 制备的生物吸附剂使用批次在5个批次左右而且到第5批次时吸附能力下降50%左

右。本文制得的青霉菌丝体分子印迹吸附膜使用批次是 Gupta 等制备的生物吸附剂的12倍以上。该吸附膜主要以废弃的青霉菌渣制备得到, 来源广泛、价格低廉。可望用于电镀、皮革、毛皮等工业中含 Cr^{3+} 废水的处理及回收。

3 结论

(1) 青霉菌丝体分子印迹吸附膜对 Cr^{3+} 有较强的吸附能力, 最高吸附容量可达 65 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 等温吸附方程, 最佳吸附 pH 为 6。

(2) 吸附膜动态吸附容量在 27 mg/g 左右, 解吸高峰期时流出液 Cr^{3+} 质量浓度可达 1000 mg/L, 能够有效地回收金属 Cr^{3+} 。

参考文献:

- [1] 苏海佳, 贺小进, 谭天伟. 球形壳聚糖树脂对含重金属离子废水的吸附性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2003, 30(2): 19-22.
Su H J, He X J, Tan T W. Adsorption properties of heavy metal ions from wastewater with chitosan-chelated bead[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2003, 30(2): 19-22. (in Chinese)
- [2] Valdman E, Erijman L, Pessoa F L P, et al. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. [J]. Process Biochemistry, 2001, 36: 869-873.
- [3] 马前, 张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报, 2007, 1(7): 10-14.
Ma Q, Zhang X L. Water treatment at home and abroad [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(7): 10-14. (in Chinese)
- [4] 王志华, 李青燕, 王书俊. 新型多孔多胺化交联壳聚糖对镉(II)吸附性能的研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2003, 30(2): 93-96.
Wang Z H, Li Q Y, Wang S J. Adsorption properties of a novel polyaminated and crosslinked chitosan for Cd(II) [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2003, 30(2): 93-96. (in Chinese)
- [5] 苏海佳, 赵一飞, 谭天伟. 菌丝体表面分子印迹吸附剂的选择性吸附[J]. 化工学报, 2007, 58(6): 1473-1477.
Su H J, Zhao Y F, Tan T W. Selective adsorption of surface molecular imprinted adsorbent based on mycelium [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (Chi-

- na), 2007, 58(6): 1473 - 1477. (in Chinese)
- [6] 孙军德, 于艳敏, 梁启明. 稻根霉菌丝体表面印迹吸附剂对 Cr⁶⁺ 的吸附特性研究[J]. 沈阳农业大学学报, 2009, 40(1): 92 - 94.
Sun J D, Yu Y M, Liang Q M. Studies on the characteristics of adsorption of Cr⁶⁺ by rhizopus oryzae mycelium surface imprinted adsorbent[J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2009, 40(1): 92 - 94. (in Chinese)
- [7] Kuo S, Bembenek R. Sorption and desorption of chromate by wood shavings impregnated with iron or aluminum oxide [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 5617 - 5625.
- [8] 韩笑, 谭天伟. 羧甲基壳聚糖制备新工艺研究[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(3): 1 - 4.
Han X, Tan T W. New process for preparation of carboxymethyl-chitosan[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2000, 27(3): 1 - 4. (in Chinese)
- [9] 付志高, 苏海佳, 谭天伟. 菌丝体表面分子印迹壳聚糖树脂的制备及其吸附性能[J]. 化工学报, 2004, 55(6): 958 - 962.
Fu Z G, Su H J, Tan T W. Preparation and adsorption behavior of molecular imprinting chitosan resinon surface of mycelium[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 55(6): 958 - 962. (in Chinese)
- [10] 谭颖, 张莹, 顾锡龙. 水溶液中 Cr³⁺ 的火焰原子吸收光谱法测试条件的优化[J]. 光谱实验室, 2009, 26(5): 1114 - 1119.
Tan Y, Zhang Y, Gu X L. Testing condition optimization of using flame atomic absorption spectrometry to detect content of Cr³⁺ in water[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2009, 26(5): 1114 - 1119. (in Chinese)
- [11] Tahir S S, Naseem R. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53: 312 - 321.
- [12] 阳奇, 邓新华, 郑娜, 等. 菌丝体表面分子印迹壳聚糖吸附剂对 Cr³⁺ 的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(1): 14 - 16.
Yang Q, Deng X H, Zheng N, et al. Removal of Cr³⁺ by the surface molecularly imprinted adsorbent by penicillium chysogenum mycelium in wastewater [J]. Environmental Pollution & Control, 2006, 28(1): 14 - 16. (in Chinese)
- [13] Gupta V K, Rastogi A. Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154: 347 - 354.

Adsorption of Cr(III) by a membrane molecularly imprinted with *Penicillium* mycelium

ZHAN JinBao SU HaiJia

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on molecular imprinting technology, a new molecular imprinted adsorption membrane has been prepared using waste mycelium from industrial fermentation as the main component. The adsorption characteristics and the factors influencing the performance and stability of the membrane were studied. The results showed that the maximum static adsorption capacity for Cr(III) was about 65 mg/g when the optimum pH of 6 was chosen. The breakthrough time reached 400 min and the dynamic adsorption capacity was about 27 mg/g. The adsorption process could be fitted to the Langmuir isotherm model. This novel adsorption membrane shows good stability and can be reused up to 60 times without losing its uptake ability.

Key words: *Penicillium* mycelium; molecular imprinting; adsorption membrane; Cr³⁺; adsorption