张艳平, 张 栋, 刘兴元, 等. 铜绿假单胞菌吸附剂对水中菲-铜复合污染的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 422-429.

ZHANG Yan-ping, ZHANG Dong, LIU Xing-yuan, et al. Biosorption of a combination of phenanthrene and copper pollutants from aqueous solutions by a *Pseudomonas aeruginosa* biosorbent[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 422-429.

# 铜绿假单胞菌吸附剂对水中菲-铜复合污染的吸附研究

张艳平1,张 栋1,刘兴元2,赵红挺1\*

(1.杭州电子科技大学材料与环境工程学院,杭州 310018; 2.广东大众农业科技股份有限公司,广东 东莞 523169)

摘 要:为研究铜绿假单胞菌(Pseudomonas aeruginosa)吸附剂对菲-铜复合污染的吸附性能,探讨菲、铜复合污染对吸附效果的影响。通过研究复合污染条件下菲、铜吸附系数的变化,复合体系中温度等对菲、铜去除的影响。研究发现复合体系可显著影响细菌吸附剂对菲、铜的吸附性能,吸附剂浓度为  $0.5 \, \mathrm{g \cdot L^{-1}}$ ,  $\mathrm{pH} = 5.0$ , 温度为  $25 \, ^{\circ}$  条件下,吸附剂对菲的吸附量达  $1.15 \, \mathrm{mg \cdot g^{-1}}$ , 较单一体系提高了 16.84%; 对铜的吸附量为  $4.70 \, \mathrm{mg \cdot g^{-1}}$ , 较单一体系降低了 5.50%。随着铜浓度的增加  $(0 \sim 5 \, \mathrm{mg \cdot L^{-1}})$ ,菲的吸附系数  $K_{\mathrm{L}}$ 从  $4.89 \, \mathrm{L \cdot mg^{-1}}$ 增加到  $4.73 \, \mathrm{L \cdot g^{-1}}$ ;随着菲浓度的增加  $(0 \sim 1 \, \mathrm{mg \cdot L^{-1}})$ ,铜的吸附系数  $K_{\mathrm{L}}$ 从  $4.89 \, \mathrm{L \cdot mg^{-1}}$ 增加到  $5.06 \, \mathrm{L \cdot mg^{-1}}$ 。复合体系中,吸附剂对菲和铜的吸附系数均随着温度的增加而减小。扫描电镜  $(\mathrm{SEM})$ 结果显示,吸附剂吸附菲前后表面样貌没有发生显著变化;而吸附铜离子后,细菌表面呈现明显的凹凸。傅里叶变换红外光谱  $(\mathrm{FTIR})$ 分析表明,铜离子的吸附与细菌细胞的叁键和累积双键官能团相关,进而影响了细菌吸附剂对复合污染的吸附。

关键词:菲;铜;复合污染;吸附;铜绿假单胞菌吸附剂

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)02-0422-08 doi:10.11654/jaes.2018-0548

# Biosorption of a combination of phenanthrene and copper pollutants from aqueous solutions by a *Pseudomonas aeruginosa* biosorbent

ZHANG Yan-ping<sup>1</sup>, ZHANG Dong<sup>1</sup>, LIU Xing-yuan<sup>2</sup>, ZHAO Hong-ting<sup>1\*</sup>

(1.College of Materials and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2.Guangdong Dazhong Agriculture Science Co. Ltd, Dongguan 523169, China)

**Abstract**: In this study, the adsorption behavior of coexisting phenanthrene and  $Cu^{2+}$  pollutants by a *Pseudomonas aeruginosa* biosorbent was investigated. It was found that the coexistence of phenanthrene and  $Cu^{2+}$  could significantly affect their removal by bacteria, suggesting a potential synergistic effect. Compared to the single pollutant system, the adsorption capacity of the bacteria (0.5 g·L<sup>-1</sup>, pH = 5.0, and 25 °C) for phenanthrene was found to be 1.15 mg·g<sup>-1</sup> (16.84% higher), whereas the adsorption capacity for  $Cu^{2+}$  was 4.70 mg·g<sup>-1</sup> (5.50% lower). As the  $Cu^{2+}$  concentration increased from 0 to 5 mg·L<sup>-1</sup>, the adsorption coefficient for phenanthrene ( $K_d$ ) increased from 4.89 to 5.06 L·mg<sup>-1</sup>. In the co-contamination system, the adsorption coefficients of phenanthrene and  $Cu^{2+}$  were found to have negative linear relationships with temperature. Scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that the surface morphology of the biosorbent changed only slightly after phenanthrene adsorption, but showed obvious concavity after  $Cu^{2+}$  adsorption. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis showed that  $Cu^{2+}$  adsorption was related to the triple bonds and the accumulated double bond functional groups of bacterial cells, thereby influencing the adsorption in the co-contamination system.

Keywords: phenanthrene; copper; pollutant combination; adsorption; Pseudomonas aeruginosa biosorbent

收稿日期:2018-04-26 录用日期:2018-07-03

作者简介: 张艳平(1993—), 女, 河南周口人, 从事环境材料与应用技术研究。 E-mail: 13735431369@163.com

<sup>\*</sup>通信作者:赵红挺 E-mail:hzhao@hdu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271249, 21407037); 浙江省自然科学基金项目(LQ14B070006); 广东省东莞市引进创新科研团队项目 (2014607101003)

疏水性有机物(Hydrophobic organic compounds, HOCs)和重金属是环境中普遍共存的典型有毒有害 污染物,其共存会产生复合效应[1-2]。复合污染效应 常常难以用单一污染的作用和机理来解释,过去依赖 单一效应制定的有关评价标准也无法真实评价环境 质量,因此,复合污染的研究已成为环境科学发展的 重要趋势[3]。目前,单一重金属的微生物吸附或低分 子量HOCs的微生物吸附降解已有较广泛的研究[4-19], Chen 等四研究了活的和灭活的白腐真菌对不同疏水 性 PAHs 的吸附降解; Zhang 等[5-6]研究了克雷伯氏菌 株在五种表面活性剂存在下对芘的增效吸附降解行 为、微生物吸附降解界面行为,并综述四了有机污染 土壤的缓解及修复技术等;Reddy等图研究了化学修 饰生物材料对水溶液中Pb2+的生物吸附;Ge等凹研究 了营养单胞菌同步 Cr6+还原和 Zn2+生物吸附及其相关 基因构成和表达。而有关HOCs和重金属复合污染 的微生物修复及机理的研究不多见[20-21],邓军等[20]研 究了氧化节杆菌(Arthrobacter oxydans)对水体中苯并 [a]芘-镉复合污染物交互作用机理; Chen 等[22]利用微 生物-植物组合在温室下对PAH-金属共污染土壤进 行有效修复的研究。目前,对重金属-HOCs复合污 染的研究主要集中于复合污染效应,其机理和环境过 程的探讨还很不够,制约了复合污染的修复和机制研 究。

为此,本文以菲、铜分别为HOCs和重金属的代 表,以具有PAHs高效降解能力和对重金属有强耐受 性的铜绿假单胞菌(Pseudomonas aeruginosa)为实验 菌株,研究了P. aeruginosa 吸附剂对菲和铜复合污染 的吸附作用,并初步探讨了复合体系下相互影响的机 制。利用扫描电镜(SEM)观察菲、铜单一及复合污染 条件下吸附剂表面形态,并通过红外光谱(FTIR)分 析细菌吸附剂表面与吸附相关的主要基团,以期为微 生物修复有机物和重金属复合污染的机制研究提供 科学依据。

# 材料与方法

#### 1.1 药品及试剂

菲(纯度97%,购自阿拉丁试剂有限公司,中国上 海);CuCl<sub>2</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、MgSO<sub>4</sub>·  $7H_2O_{\bullet}FeSO_4 \cdot 7H_2O_{\bullet}MnSO_4 \cdot H_2O_{\bullet}ZnSO_4 \cdot 7H_2O_{\bullet}CoCl_2 \cdot$ 6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O均购自广州化学试剂厂,为AR级; 三乙醇胺、4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚、四硼酸钠、乙 醇、甲醇均购自上海阿拉丁试剂厂,AR级,甲醇为

HPLC级。

# 1.2 P. aeruginosa 吸附剂制备

无机盐培养基于121 ℃条件下灭菌20 min,接种 PAHs高效降解能力和重金属强耐受能力的铜绿假单 胞菌(P. aeruginosa)于培养基中,于(30±1)℃、150 r· min<sup>-1</sup>恒温培养箱振荡培养,取菌液按1%体积比接种 于新鲜培养基中。收获对数生长末期的铜绿假单胞 菌,于4000 r·min<sup>-1</sup>条件下离心 5 min,生理盐水清洗 后收集菌体,于烘箱70℃下干燥,用玛瑙研钵研磨成 均匀粉末状,得到失活菌体吸附剂,放置于真空干燥 器中保存。

#### 1.3 实验设计

# 1.3.1 共存污染物对吸附剂吸附菲、铜的影响

在22 mL样品瓶中投加适量吸附剂(浓度为0.5  $g \cdot L^{-1}$ ),加入20 mL菲-铜复合污染溶液(pH =5.0),溶 液每组设置不同铜浓度(0~5 mg·L-1)和不同菲浓度 (0~1 mg·L<sup>-1</sup>),在25 ℃下,150 r·min<sup>-1</sup>振荡4 h后,于 离心机中4000 r·min-1离心5 min,取上清液测定菲 和铜浓度。

#### 1.3.2 吸附剂对菲-铜复合污染物的等温吸附

在22 mL样品瓶中投加适量吸附剂(浓度为0.5  $g \cdot L^{-1}$ ),加入20 mL菲-铜复合污染溶液(pH =5.0),其 中一组铜浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,菲浓度为 $0 \cdot 0.2 \cdot 0.4 \cdot$ 0.6、0.8、1.0 mg·L<sup>-1</sup>;另一组菲浓度为1.0 mg·L<sup>-1</sup>时,铜 浓度为0、1、2、3、4、5 mg·L⁻¹。分别在15、20、25、30 ℃ 和 35 ℃下,150 r·min<sup>-1</sup>振荡 4 h 后,于离心机中 4000 r·min<sup>-1</sup>离心 5 min,取上清液测定菲和铜浓度。

#### 1.3.3 投菌量对吸附剂吸附菲-铜复合污染物的影响

在22 mL样品瓶中投加不同的吸附剂浓度(0、 0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 g·L<sup>-1</sup>),加入20 mL 菲-铜复 合污染溶液(pH =5.0), 菲浓度为1.0 mg·L⁻¹、铜浓度 为 5 mg·L<sup>-1</sup>,在 25 ℃下,150 r·min<sup>-1</sup>振荡 4 h后,于离 心机中4000 r·min-1离心5 min,取上清液测定菲和铜 浓度。

# 1.3.4 pH对吸附剂吸附菲-铜复合污染物的影响

在22 mL样品瓶中投加适量吸附剂(浓度为0.5 g·L<sup>-1</sup>),加入20 mL不同pH(3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5) 的菲-铜复合污染溶液,菲浓度为1.0 mg·L<sup>-1</sup>、铜浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>,在 25 ℃下,150 r·min<sup>-1</sup>振荡 4 h后,于离心机 中4000 r·min<sup>-1</sup>离心 5 min,取上清液测定菲和铜浓度。 1.3.5 吸附时间对吸附剂吸附菲-铜复合污染的影响

在22 mL样品瓶中投加适量吸附剂(浓度为0.5 g·L<sup>-1</sup>),加入20 mL菲-铜复合污染溶液(pH =5.0),菲 浓度为 1.0 mg·L⁻¹、铜浓度为 5 mg·L⁻¹,在 25 ℃下, 150 r·min⁻¹振荡不同时间(0、30、60、90、100、120、240、360、480 min)取样,于离心机中 4000 r·min⁻¹离心 5 min,取上清液测定菲和铜浓度。

# 1.4 分析方法

# 1.4.1 菲分析方法

采用高效液相色谱仪(Agilent 1260 Infinity)测定,分析条件:色谱柱为PAHs专用色谱柱(5  $\mu$ m,4.6×250 mm);荧光检测器  $\lambda_{ex}$ =244 nm, $\lambda_{em}$ =360 nm;流动相为甲醇/水(95:5,体积比),流速1.0 mL·min<sup>-1</sup>;柱温40 ℃;进样量0.2  $\mu$ L。

## 1.4.2 铜分析方法

用4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚光度法对铜进行分析<sup>[23]</sup>。

#### 1.4.3 菌体表面形态观察

分别将吸附前以及吸附单一菲、铜和菲-铜复合污染体系的细胞经清洗、戊二醛固定、乙醇梯度脱水、干燥、喷金等操作后于扫描电镜(SEM)下观察[24]。

# 1.4.4 菌体红外光谱分析

分别将吸附前和吸附单一菲、铜和菲-铜复合污染体系的细胞加少量 KBr 粉末混合并研磨、压片后用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定红外光谱[24]。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 共存污染物对细菌吸附菲、铜的影响

由图1可以看出,在复合体系中,共存的菲或铜会显著影响 P. aeruginosa 吸附剂对铜或菲的吸附效果(表1),影响程度随共存污染物浓度增大而增大。铜共存下(5 mg·L<sup>-1</sup>),吸附剂对菲的去除率最大提高

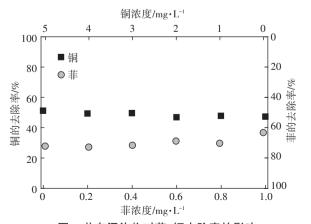


图1 共存污染物对菲、铜去除率的影响

Figure 1 Influence of co-existing pollutants on removal rate of phenanthrene and copper

#### 表 1 实验因子对吸附效果影响的显著性分析

Table 1 Significance analysis of the effects of experimental factors on adsorption effect

影响 因素	参数	菲 (单一体系)	菲 ) (复合体系)	铜 (单一体系)	铜 (复合体系)
共存污 染物	t		4.56*		3.76*
	n		6		6
	$P_{0.05}$		2.015		2.015
рН	t	0.680	0.243	2.688 *	2.475 *
	n	6	6	6	6
	$P_{0.05}$	2.015	2.015	2.015	2.015
温度	t		0.55		0.98
	n		5		5
	$P_{0.05}$		2.132		2.132

注:\*表示影响显著(P<0.05)。

Note: \* indicates significance at *P*<0.05 level.

了14.14%; 而菲共存时(1.0 mg·L<sup>-1</sup>), 吸附剂对铜的去除率下降了7.76%。共存污染物时, 影响了吸附剂对铜和菲的吸附。

研究了25℃下,共存污染物时细菌吸附剂对菲和铜的等温吸附,如图2所示。将吸附剂对菲和铜的吸附数据分别用线性模型(式1)和Langmuir模型(式2)进行拟合,吸附参数列于表2。

$$Q_{e}=K_{d}C_{e} \tag{1}$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \tag{2}$$

式中: $K_a$ 表示菲的吸附系数, $L \cdot g^{-1}$ ; $C_e$ 表示平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ; $K_L$ 表示铜的吸附系数, $L \cdot mg^{-1}$ ; $Q_e$ 和 $Q_m$ 分别是平衡吸附量和饱和吸附量, $mg \cdot g^{-1}$ ;

从图 2 和表 2 可以看出,细菌吸附剂对复合体系中菲的吸附符合线性模型,对复合体系中铜的吸附符合 Langmuir模型。随着铜浓度的增加  $(0\sim 5 \text{ mg}\cdot \text{L}^{-1})$ ,菲吸附系数与铜浓度呈正相关, $K_{\text{d}}$ 值从  $2.54 \text{ L}\cdot \text{g}^{-1}$ 增加到  $4.73 \text{ L}\cdot \text{g}^{-1}$ (表 2)。随着菲浓度的增加  $(0\sim 1 \text{ mg}\cdot \text{L}^{-1})$ ,铜的吸附系数  $K_{\text{L}}$ 从  $4.88 \text{ L}\cdot \text{mg}^{-1}$ 增加到  $5.06 \text{ L}\cdot \text{mg}^{-1}$ 。表明共存污染物会影响彼此的吸附系数改变细菌吸附性能。

温度是影响吸附的主要原因之一,本文研究了吸附剂对复合污染体系在 15~35  $\mathbb{C}$ 对菲和铜的等温吸附,如图 3 所示。对不同温度下的菲、铜的吸附用模型拟合(图 3 A,图 3 B),并计算了不同温度下的  $K_{d}$ 、 $K_{L}$  (表 3 )。在 25  $\mathbb{C}$  ,共存铜(5 mg·L $^{-1}$ )较单一体系,吸附剂对菲的吸附系数增大了 1.86 倍(无铜时  $K_{d}$  为 2.54 L·g $^{-1}$ )。铜的存在极大提高了吸附剂对菲的吸附能

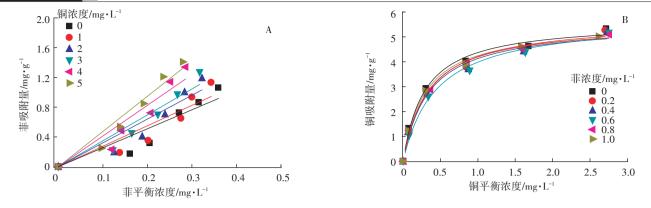


图2 共存污染物对细菌吸附菲(A)和铜(B)的影响

Figure 2 Influence of co-existing pollutants on biosorption of phenanthrene(A) and copper(B)

表 2 共存污染物对细菌吸附菲(K<sub>d</sub>)和铜(K<sub>L</sub>)的影响 Table 2 Influence of co-existing pollutants on biosorption of phenanthrene(K<sub>d</sub>) and copper(K<sub>L</sub>)

菲(复合体系)线性模型								
铜的浓度/mg·L <sup>-1</sup>	0	1	2	3	4	5		
$K_{ m d}/{ m L}ullet { m g}^{-1}$	2.54	2.75	3.20	3.48	4.13	4.73		
$R^2$	0.941 09	0.940 28	0.954 05	0.966 1	0.959 32	0.979 8		
铜(复合体系)Langmuir模型								
菲的浓度/mg·L-1	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0		
$K_{\rm I}/{ m L}\cdot{ m mg}^{-1}$	4.89	4.18	4.29	3.50	4.72	5.06		
$Q_{\scriptscriptstyle{\mathrm{m}}}/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{\scriptscriptstyle{-1}}$	5.51	5.49	5.39	5.45	5.33	5.30		
$R^2$	0.985 7	0.980 2	0.979 5	0.975 0	0.987 0	0.988 6		

力,这与文献报道相一致。25 ℃时,吸附剂对铜的吸附,共存菲(1.0 mg·L<sup>-1</sup>)时铜的吸附系数( $K_L$ )达到5.06 L·mg<sup>-1</sup>,饱和吸附量达到5.30 mg·g<sup>-1</sup>,单一体系  $K_L$ 为4.89 L·mg<sup>-1</sup>,单一体系  $Q_m$ 为5.51 mg·g<sup>-1</sup>,与文献报道相当。

进一步研究了温度对吸附系数的影响(图 4),可以看出随温度升高,吸附剂对菲和铜的吸附系数均显著下降。如在共存铜下,相比于 15 ℃,细菌对菲在 35 ℃时的分配系数下降了 52.63%。复合体系中,

表 3 铜和菲复合体系等温吸附模型拟合及各参数

Table 3 Adsorption model fitting parameters for isotherm of copper and phenanthrene

菲(复合体系)线性方程									
温度/℃	15	20	25	30	35				
$K_d/\mathrm{L} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	7.49	5.28	4.73	4.44	3.55				
$R^2$	0.985 7	0.983 5	0.979 8	0.962 1	0.950 0				
铜(复合体系)Langmuir模型									
温度/℃	15	20	25	30	35				
$K_{\rm I}/{\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1}$	21.64	7.26	5.06	4.09	3.84				
$Q_{\scriptscriptstyle{\mathrm{m}}}/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{\scriptscriptstyle{-1}}$	5.37	5.49	5.30	5.23	4.54				
$R^2$	0.997 0	0.987 8	0.982 3	0.976 4	0.974 4				

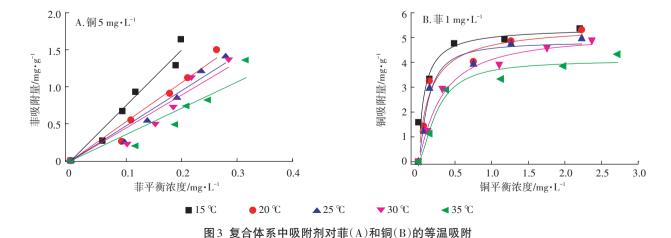


Figure 3 Adsorption isotherms of biosorbent on phenanthrene(A) and copper(B) in the combined pollutants system

426 农业环境科学学报 第38卷第2期

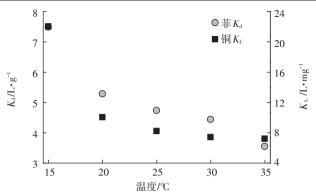


图 4 温度对菲 $K_{l}$ 、铜 $K_{l}$ 的影响

Figure 4 Influence of temperature on adsorption coefficient of phenanthrene( $K_d$ ) and copper( $K_L$ )

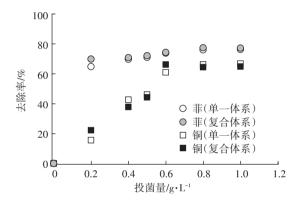


图 5 投菌量对菲、铜污染物去除率的影响 Figure 5 Influence of the amount of bacteria on the removal rate of phenanthrene and copper pollutants

15 ℃下,细菌吸附剂对铜的吸附系数是 35 ℃时的 6.64 倍。

# 2.2 投菌量对吸附剂吸附菲-铜复合污染物的影响

吸附剂浓度是影响吸附的关键因素,实验进一步探究了投菌量对吸附复合体系中菲、铜的影响。由图5可以看出,在单一体系和复合体系中,铜、菲的去除率随投菌量的增加均呈现先增加后趋于平稳的趋势。复合体系中菲、铜的平衡状态时去除率分别达77.37%、64.34%。吸附剂浓度在0.4~1.0 g·L<sup>-1</sup>时,复合体系中菲、铜均能达到较高去除率。

# 2.3 pH 对吸附剂吸附菲-铜复合污染物的影响

pH是影响铜的去除的重要因素,研究结果(图6) 发现,单一、复合体系中随pH增大(3.0~5.5),铜的去除率显著提高,从3.42%增大到30.01%,pH为5时铜的单一体系和复合体系去除率分别为46.03%和44.21%,有研究表明质子化程度较高时,H\*会占据大量吸附活性位点,随着pH的增加,质子化程度降低,铜去除率有所增加。而细菌吸附菲对pH不敏感,在

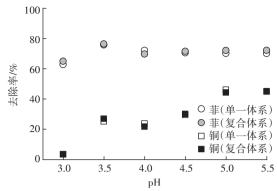


图6 pH对菲、铜污染物去除率的影响

Figure 6 Influence of pH on the removal rate of phenanthrene and copper pollutants

pH = 3.0~5.5 范围时, 菲的去除率在70% 左右, 没有显著性差异(表1)。

## 2.4 吸附剂吸附菲-铜复合污染物动力学

菲、铜吸附率随时间的变化有相似趋势(图7),两者在30 min已达到吸附平衡,该菌对菲、铜的吸附行为用准二阶动力学模型(式3)拟合(图8),单一、复合体系中菲、铜准二级吸附动力学数率常数为0.208 0、0.046 8 g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>和0.075 2、0.072 2 g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。

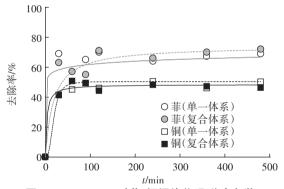


图 7 P. aeruginosa 对菲、铜污染物吸附动力学

Figure 7 Adsorption kinetics for phenanthrene and copper

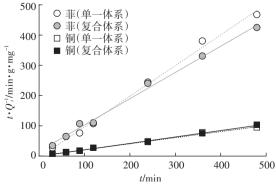


图 8 准二级动力学拟合曲线

Figure 8 Pseudo-second-order model fitting curves

准二级动力学模型公式

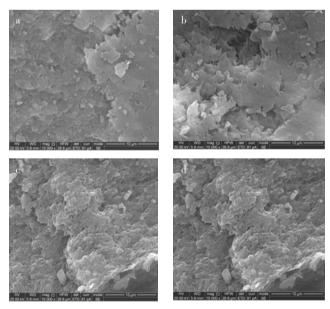
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_s Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{3}$$

式中:t表示吸附时间,min;Qe表示平衡吸附量,Qi表 示时间为t时的吸附量,K。表示二级吸附速率常数,g•  $mg^{-1} \cdot min^{-1}$ 

#### 2.5 表征

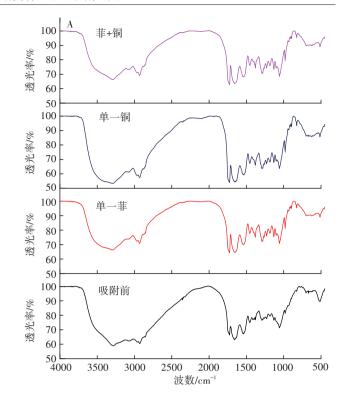
为了初步探明复合体系中菲、铜对吸附剂影响的 机制,采用扫描电镜(SEM)和傅里叶转换红外光谱法 (FTIR)考察了吸附剂吸附污染物前后的细菌表面外 观形貌和官能团变化,如图9和图10所示。从图9的 SEM 图像也可以看出,细菌吸附单一菲后菌表面样貌 并没有发生显著变化(如图 9a 和图 9b): 而吸附铜离 子后,细菌表面呈现均匀的凹凸(如图9c),图9d对复 合污染的吸附也可以看出细菌表面呈现均匀的凹凸, 也说明细菌吸附菲、铜存在不同的表面吸附行为。

从图10可以看出,细菌吸附污染物之前,细菌表 面官能团丰富,为吸附污染物提供了大量吸附位点。 主要特征峰有3272~3289 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰,来自细胞 壁上蛋白质不饱和碳的C-H、N-H和O-H的伸缩振 动:2923~2934 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰,为蛋白质上饱和碳 的 C-H 键伸缩振动带: 2100~2400 cm<sup>-1</sup> 是叁键和累积 双键区吸收峰,1627 cm<sup>-1</sup>的吸收峰,为酰胺 I 带,是 C=O的伸缩振动;1538 cm<sup>-1</sup>的吸收峰,为酰胺Ⅱ带,是



(a,吸附前;b,吸附单一菲后;c,吸附单一铜后;d,吸附复合菲和铜后)

图9 细菌吸附污染物前后SEM图(×10 000倍) Figure 9 SEM images before and after adsorption of bacteria (×10 000 times)



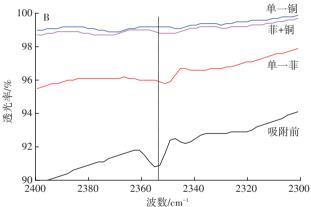


图 10 细菌吸附污染物前后的 FTIR 图谱(A)和局部放大图(B) Figure 10 FTIR spectra of bacteria before and after adsorption(A) and partial enlarged drawing(B)

N-H的弯曲振动与C-N伸缩振动的叠加,这两个峰 是蛋白质的特征谱带。1393、1455 cm<sup>-1</sup>的吸收峰,分 别属于蛋白质分子中-CH。的对称和反对称弯曲振 动;1227 cm-1附近的吸收峰是O-H面内弯曲振动,可 能还有P=O的伸缩振动;1053~1056 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰 主要来自糖环C-O-H的伸缩振动,以及脂类C-O-C 键的伸缩振动,可能也有-PO<sup>3</sup>4的伸缩振动。

菌体吸附菲前后并没有显著的官能团变化,两者 的红外光谱极为相似,这与细菌吸附菲主要是分配作 用而没有改变/占用细菌表面官能团是一致的。

细菌对铜离子的吸附则主要表现为表面官能团络合行为,导致细菌表面部分官能团被掩蔽,如图 10局部放大图(B),细菌吸附单一铜、菲-铜复合污染物后,在2350 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰变弱,表明菌体吸附过程同细胞的叁键和累积双键官能团伸缩振动有关。同时,铜离子与细胞的叁键和累积双键络合后,影响了细菌吸附剂对复合污染的吸附。

# 3 结论

- (1)复合体系中,温度显著影响 P. aeruginosa 吸附剂对菲、铜的吸附。35 ℃时菲吸附系数(3.55 L·g<sup>-1</sup>)较15 ℃(7.49 L·g<sup>-1</sup>)下降了52.63%;铜的吸附系数从21.64 L·mg<sup>-1</sup>下降至3.84 L·mg<sup>-1</sup>。菲的等温吸附用线性拟合,且吸附常数随温度升高而减小,铜的等温吸附用Langmuir模型拟合,细菌吸附剂对其吸附能力随着温度增加而下降。pH显著影响铜的去除,对菲的吸附则影响不显著。
- (2)复合体系中,细菌吸附菲后细胞表面及表面官能团没有改变/占用细菌表面官能团,吸附菲表现为分配作用,吸附铜离子后,细菌表面呈均匀凹凸,铜离子与细菌表面叁键和累积双键官能团络合后影响了复合污染的吸附。

#### 参考文献:

- Ma X K, Wu L L, Fam H. Heavy metal ions affecting the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by fungi with heavy-metal resistance
   Appled Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(23):9817-9827.
- [2] Goswami L, Manikandan N A, Pakshirajan K, et al. Simultaneous heavy metal removal and anthracene biodegradation by the oleaginous bacteria *Rhodococcus opacus*[J]. 3 Biotech, 2017, 7:37.
- [3] 杨悦锁, 陈 煜, 李盼盼, 等. 土壤、地下水中重金属和多环芳烃复合污染及修复研究进展[J]. 化工学报, 2017, 68(6):2219-2232. YANG Yue-suo, CHEN Yu, LI Pan-pan, et al. Research progress of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and ground-water[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2017, 68(6): 2219-2232.
- [4] Chen B L, Wang Y S, Hu D F. Biosorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a consortium of white-rot fungi[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 845–851.
- [5] Zhang D, Zhu L Z, Li F. Influences and mechanisms of surfactants on pyrene biodegradation based on interactions of surfactant with a Klebsiella oxytoca strain[J]. Bioresource Technology, 2013, 142:454-461.
- [6] Zhang D, Zhu L Z. Effects of Tween 80 on the removal sorption and biodegradation of pyrene by Klebsiella oxytoca PYR-1[J]. Environmental Pollution, 2012, 164:169-174.

- [7] Zhu L Z, Lu L, Zhang D. Mitigation and remediation technologies for organic contaminated soils[J]. Frontiers Environmental Science England, 2010, 4(4):373-386.
- [8] Reddy D, Harikishore K, Harinath Y, et al. Biosorption of Pb( II ) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2):626-634.
- [9] Xi Z M, Chen B L. The effect of structural compositions on the biosorption of phenanthrene and pyrene by tea leaf residue fractions as model biosorbents[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2014, 21 (5):3318-3330.
- [10] Ge S M, Ge S C. Simultaneous Cr(VI) reduction and Zn(II) biosorption by Stenotrophomonas sp. and constitutive expression of related genes[J]. Biotechnology Letters, 2016, 38(5):877-884.
- [11] 李 进, 冯冲凌, 李科林, 等. 抗铅锌功能菌生长菌株和干菌体吸附 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>性能优化及机理分析[J]. 微生物学通报, 2015, 42(7): 1224-1233.

  LI Jin, FENG Chong-ling, LI Ke-lin, et al. Biosorption of Pb(II) and Zn(II) by the growing strain/dry biomass of a resistant fungus: Optimization and mechanism studies[J]. *Journal of Microbiology*, 2015, 42(7):1224-1233.
- [12] Zhang J, Yang K, Wang H Y, et al. Biosorption of copper and nickel ions using *Pseudomonas* sp. in single and binary metal systems[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(6):2799–2808.
- [13] Zhu W, Xu X J, Xia L, et al. Comparative analysis of mechanisms of Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> biosorption by living and nonliving *Mucoromycote* sp. XLC[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2016, 33(3/4):274–282.
- [14] Bazrafshan E, Zarei A, Mostafapour F K. Biosorption of cadmium from aqueous solutions by *Trichoderma fungus*: Kinetict, thermodynamict, and equilibrium study[J]. *Desalination and Water Treatmentt*, 2016, 57(31):14598-14608.
- [15] Robalds A, Naja G M, Klavins M. Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 553-556.
- [16] 胡晓婧, 藏婷婷, 顾海东, 等. 平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能[J]. 环境科学, 2014, 35(2):669-677.

  HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, et al. Biosorption characteristics of Cu(II) by spent substrate of pleurotus oyster[J]. Environmental Science, 2014, 35(2):669-677.
- [17] 白洁琼, 尹 华, 叶锦韶, 等. 嗜麦芽窄食单胞菌对铜镉的吸附特性与离子交换[J]. 环境科学, 2013, 34(1):217-225.

  BAI Jie-qiong, YIN Hua, YE Jin-shao, et al. Characteristic and ion exchanges during Cu(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) biosorption by Stenotrophomonas maltophilia[J]. Environmental Science, 2013, 34(1):217-225.
- [18]潘 蓉, 曹理想, 张仁铎. 青霉菌和镰刀菌对重金属 Cd²+、Cu²+、Zn²+和 Pb²+的吸附特性[J]. 环境科学学报, 2010, 30(3):477-484.

  PAN Rong, CAO Li-xiang, ZHANG Ren-duo. The biosorption characteristics of heavy metals cadmium, copper, zinc, lead by *Penicillium* and *Fusarium* fungi[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(3): 477-484.
- [19] 史广宇, 程媛媛, 史 绮, 等. 铜绿假单胞菌对铜和铅的吸附[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6):2107-2113.

- SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Qi, et al, Study of the biosorption characteristics of copper and lead by *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(6):2107-2113.
- [20] 邓 军, 尹 华, 叶锦韶, 等. 氧化节杆菌与苯并[a]芘-镉交互作用机理[J]. 化工学报, 2010, 61(3):747-753.
  - DENG Jun, YIN Hua, YE Jin-shao, et al. Interaction mechanism between *Arthrobacter gxydans* and BaP-Cd[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2010, 61(3):747-753.
- [21] 彭素芬, 尹 华, 邓 军, 等. 微生物对水-沉积物中苯并[a]芘-镉复合污染修复的研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(12): 2966-2972. PENG Su-fen, YIN Hua, DENG Jun, et al. Remediation of benzo[a] pyrene-cadmium combined pollution in water and sediment by microorganism[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(12): 2966-2972.
- [22] Chen F, Tan M, Ma J, et al. Efficient remediation of PAH-metal cocontaminated soil using microbial-plant combination: A greenhouse study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 302:250-261.
- [23] 李晓宜. 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚光度法测定铜[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2005(3):90-92.
  - LI Xiao-yi. 4-(2-pyridine azo)-resorcin spectrophotometry copper [J]. *Journal of Shaoyang* (*Natural Science Edition*), 2005(3):90-92.
- [24] 邱云云, 尹 华, 叶锦韶, 等. 嗜麦芽窄食单胞菌去除水中芘-镉复合污染的特性[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):629-634.
  - QIU Yun-yun, YIN Hua, YE Jin-shao, et al. Research on characteristics of removing combined contamination of pyrene and cadmium in water by *Stenotrophomonas maltophilia*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):629-634.