

牛粪中溶解性有机质对周丛生物吸附Cu(II)特性的影响

孙晨敏, 邵继海, 匡晓琳

引用本文:

孙晨敏, 邵继海, 匡晓琳. 牛粪中溶解性有机质对周丛生物吸附Cu(II)特性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(3): 648-655.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1135>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响

汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 黄兵, 罗专溪, 陈樾

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 566-573 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0994>

MnO_x负载生物质炭对Cu²⁺、Zn²⁺的吸附机理研究

陆漫漫, 马洁晨, 张学胜, 李玉成, 王宁

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2297-2303 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1684>

木薯渣基生物质炭对水中Cd²⁺+Cu²⁺的吸附行为研究

肖瑶, 葛成军, 张丽, 李昉泽, 岳林, 俞花美

农业环境科学学报. 2016, 35(8): 1587-1594 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0557>

全氟烷基酸类在土壤中的吸附解吸及淋溶行为研究

兰仲蕙, 周萌, 姚义鸣, 孙红文

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1884-1894 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1714>

牛粪和核桃壳生物炭对水溶液中Cd²⁺和Zn²⁺的吸附研究

刘剑楠, 封吉猛, 李丹, 王欣泽, 单爱党

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1142-1150 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0718>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孙晨敏, 邵继海, 匡晓琳. 牛粪中溶解性有机质对周丛生物吸附 Cu(II) 特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 648–655.

SUN Chen-min, SHAO Ji-hai, KUANG Xiao-lin. Effects of dissolved organic matter on the adsorption characteristics of Cu(II) by periphyton[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(3): 648–655.

牛粪中溶解性有机质对周丛生物吸附 Cu(II) 特性的影响

孙晨敏, 邵继海*, 匡晓琳

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘要: Cu(II) 和畜禽粪便中溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)常共存于养殖废水,为了阐明牛粪DOM对周丛生物吸附去除废水中Cu(II)的影响,研究了牛粪DOM存在条件下周丛生物对Cu(II)的吸附容量、等温吸附、吸附动力学特性,并结合解吸特性和红外基团分析结果,分析了DOM影响周丛生物吸附Cu(II)特性的机理。研究表明:牛粪DOM含有大量的羟基、羧基、磷酸基团,对周丛生物吸附Cu(II)有竞争抑制效应;等温吸附试验结果表明,纯周丛生物对Cu(II)的吸附用Langmuir模型和Freundlich模型拟合的相关性系数均较高,而加入DOM后,Langmuir模型拟合的相关性系数要高于Freundlich模型;吸附动力学的研究表明纯周丛生物对Cu(II)的吸附符合准二级动力学模型,DOM的加入不改变其吸附动力学特性;解吸试验结果表明纯周丛生物对Cu(II)吸附主要通过离子交换和络合吸附的方式进行,而加入DOM后离子交换吸附比率降低,表面络合吸附比率增加。

关键词: 周丛生物;溶解性有机质;铜;吸附

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)03-0648-08 doi:10.11654/jaes.2019-1135

Effects of dissolved organic matter on the adsorption characteristics of Cu(II) by periphyton

SUN Chen-min, SHAO Ji-hai*, KUANG Xiao-lin

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Cu(II) ions and dissolved organic matter(DOM) originating from livestock manure co-exist in livestock wastewater. To elucidate the effects of DOM originating from cow manure on the adsorption characteristics of Cu(II) by periphyton, the adsorption capacity, adsorption kinetics, and adsorption isotherm of Cu(II) by periphyton were investigated in this study. The possible mechanisms were proposed based on the data of adsorption, desorption, and Fourier infrared spectra. The results showed that cow DOM enriched hydroxyl, carboxyl, and phosphoryl, which could decrease the adsorption capacity of Cu(II) by periphyton through competitive adsorption. The adsorption isotherm of Cu(II) by periphyton could be well fitted either by the Freundlich model or Langmuir model; however, the correlation coefficient(R^2) for the Langmuir model was higher than that of Freundlich mode in the periphyton + DOM treatment. The adsorption kinetics of Cu(II) by periphyton could be well fitted by the Pseudo-Second-order model, and it was not influenced by the addition of DOM. The results of desorption showed that ion exchange and surface complexation were the main binding forces for the adsorption of Cu(II) by periphyton. DOM addition decreased the proportion of ion exchange but increased the proportion of surface complexation.

Keywords: periphyton; dissolved organic matter; copper; adsorption

畜禽养殖的饲料中普遍含有重金属添加剂,其中Cu是最主要的重金属添加剂之一^[1]。而畜禽饲料中Cu的利用率较低,绝大部分会随畜禽粪便外排,有文

献表明养殖废水中Cu(II)含量可以达到 $9.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中重金属Cu(II)的最高允许排放浓度($<2.0 \text{ mg} \cdot$

收稿日期:2019-10-15 录用日期:2019-12-04

作者简介:孙晨敏(1994—),女,湖北荆州人,硕士研究生,主要从事环境污染治理与修复研究。E-mail:491229196@qq.com

*通信作者:邵继海 E-mail:shao@hunau.net

基金项目:国家自然科学基金项目(31470511);长沙市环境生物技术修复工程技术中心项目(kq1801025)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(31470511); Changsha Engineering & Technology Research Center for Environmental Bio-remediation(kq1801025)

L⁻¹)^[2-3]。为了解决这一问题,研究人员已经开发了許多处理技术,例如吸附、化学氧化、离子交换、沉淀和膜分离^[4-5],其中吸附法(物理吸附、化学吸附和生物吸附)具有高效^[6]、可循环利用^[7]、环保等特点,由于大多数吸附剂的制备较为昂贵,只能在规模化污水处理上略见成效。而生物吸附法因具有吸附剂来源广泛、成本低廉、吸附范围广等优势而在重金属类污水处理中广泛使用^[8-9]。

周丛生物是淹没于水体固体基质表面的各种微生物及其与周边的非生物物质交织在一起的集合体^[10-11],周丛生物的多物种群落特征使其对重金属的耐受性高于单一物种,如藻类^[12-13]或细菌^[14]。据Bradac等^[15]和Yang等^[16]的研究结果显示,周丛生物能有效吸附去除多种重金属离子,如Cu、Cd、Pb、Mn等。Yang等^[17]研究发现周丛生物对农业固废渗滤液中Cu(II)的去除具有高效性和可持续性。周丛生物吸附重金属通常会受pH、胞外聚合物(Extracellular polymeric substances, EPS)中活性基团等的影响^[18]。周丛生物产生的胞外聚合物富集羟基、羧基、酰胺基等,还含有一些非碳水化合物成分,如磷酸盐和硫酸盐,这些化学基团可以通过离子交换或络合的方式与重金属离子结合,从而将液体介质中的重金属离子去除^[19-21]。

养殖废水中含有的大量溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)^[22],主要来源于畜禽粪便^[23]。DOM主要成分包括碳水化合物、蛋白质、氨基酸、脂类、酚类、醇类、有机酸和固醇类,其中含有大量的氨基、羰基、羟基等基团^[24],这些基团同样具有与水体重金属离子结合的特性^[25]。据此可以推测周丛生物吸附法去除畜禽养殖废水中重金属离子时,其去除效率必然会受到畜禽养殖废水中DOM的影响。然而到目前为止,这一科学问题却尚未见相关文献报道。为了阐明牛粪中DOM对周丛生物吸附Cu(II)的特性的影响,本文对此进行了研究,并结合解吸特性和红外基团分析结果,分析了DOM影响周丛生物吸附Cu(II)特性的机理。

1 材料与方 法

1.1 周丛生物的采集与处理

吸附试验所用周丛生物采集于湖南农业大学第八教学楼的人工池塘底部鹅卵石表面。每次所用周丛生物均经过抽滤以去除表面水分,再进行称量计算。

1.2 DOM的制备

牛粪来自湖南省畜牧兽医研究所内奶牛养殖中心。将牛粪风干后过2 mm的尼龙筛,按照干物质和超纯水1:20(W/V)的比例在25℃条件下,200 r·min⁻¹振荡24 h。12 000×g离心20 min,取上清液用0.45 μm的滤膜进行过滤,黑暗4℃保存。因牛粪来源DOM成分较复杂,故以总有机碳(Total organic carbon, TOC)浓度作为DOM的定量指标,测得牛粪来源DOM母液的TOC浓度为2 372.25 mg·L⁻¹。

1.3 吸附试验

1.3.1 不同DOM添加量对周丛生物吸附Cu(II)的影响

本研究所有试验的Cu(II)溶液均使用Cu(NO₃)₂·3H₂O配制。取适量的周丛生物进行抽滤,抽滤至不再滴水,用电子天平称取0.3 g周丛生物分装至塑料小瓶中,吸附体系的体积为30 mL,Cu(II)初始浓度为5 mg·L⁻¹,牛粪DOM的添加量分别为:0%、5%、10%、20%、30%(V/V)。吸附体系每个浓度设置3个平行样。将塑料小瓶放入摇床振荡吸附,温度设置25℃,转速200 r·min⁻¹。待吸附达到平衡后,取8 mL溶液至离心管,于10 000 r·min⁻¹,离心10 min。离心后取上清液1 mL至另一离心管并定容至5 mL,摇匀后用原子吸收分光光度计测定其中Cu(II)浓度,根据上清液中残留的Cu(II)量计算周丛生物吸附Cu(II)的量。

1.3.2 吸附动力学试验

设置两组吸附试验,其中一组为添加牛粪DOM的试验组,另一组为不添加DOM的对照组。根据对养殖废水TOC的测定结果,牛粪DOM的添加量设置为5%(相当于TOC终浓度118 mg·L⁻¹),该浓度接近奶牛养殖废水中TOC含量。吸附条件与1.3.1相同。整个吸附体系采样时间为第5、10、20、30、60、120、180、240、300、360 min。取样后,样品的离心、Cu(II)测定和吸附量的计算均与1.3.1相同。

为了探究吸附动力学,用准一级动力学和准二级动力学(公式1、公式2)对数据进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

1.3.3 等温吸附试验

在DOM添加量为5%,保持周丛生物量、温度、振荡频率和时间等不变的条件下,研究不同Cu(II)起始浓度对周丛生物吸附Cu(II)的吸附容量的影响。Cu(II)的初始浓度为5、10、20、40、80、160、200 mg·L⁻¹。吸

附条件、取样后样品的处理、上清液中Cu(II)含量测定和吸附容量的计算均与1.3.1相同。

为了研究周丛生物以及周丛生物+DOM对Cu(II)的等温吸附特性,使用Langmuir和Freundlich模型(公式3、公式4)对其进行拟合分析。

$$q_e = \frac{q_m bc_e}{1 + bc_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中: q_e 为到达平衡时重金属的吸附容量, c_e 为重金属的平衡浓度, q_m 为最大吸附容量, b 为吸附平衡常数; K_F 为吸附参数, n 为吸附强度。

1.3.4 不同pH下DOM对周丛生物吸附Cu(II)的影响

吸附体系中Cu(II)浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,DOM添加量为5%。使用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 调节试验组和对照组的pH至4、5、6、7、8。吸附温度、振荡频率和吸附时间及取样后样品的处理与上述1.3.1相同,计算不同pH条件下周丛生物对Cu(II)的吸附量。

1.4 解吸附试验

试验组和对照组均在Cu(II)浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、DOM添加量为5%的条件下进行吸附试验,达到吸附平衡后按上述方法取样和离心,取一部分上清液进行浓度测定,剩余部分离心后去掉上清液,保留底物用超纯水冲洗掉残留液体,分别加入超纯水、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA-2Na}$ 作解吸试剂,解吸两次后,用原子吸收光度计测定解吸液中Cu(II)浓度。

1.5 样品消解

将1.3.1和1.4试验后的周丛生物从体系中取出,放入50 mL消解管中,加入10 mL HNO_3 ,盖上漏斗静置过夜,未做吸附试验的周丛生物也同时进行消解。周丛生物中总Cu(II)采用天津莱玻特瑞公司XJS36-42W型管式消解炉消解,升温程序:70℃保持30 min,90℃保持30 min,120℃保持120 min,140℃保持60 min,之后120℃赶酸120 min。消解结束后将样品定容至25 mL,并过滤至塑料小白瓶中保存,用原子吸收光度计测定Cu(II)浓度。

1.6 傅里叶红外光谱分析

将周丛生物、周丛生物+DOM以及DOM的样品冷冻干燥,分别与干燥的光谱纯级别的溴化钾混合在玛瑙研钵中研磨,然后压片,再放入红外光谱仪(Perkin Elmer Spectrum 65)中,于波长范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 扫描得到红外光谱图,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.7 高通量测序

按照DNA提取试剂盒(天根)相关步骤提取周丛生物总DNA,使用16S rDNA通用引物515F(GTGCCAGC-MGCCGCGG)和907R(CCGTCAATTCMTTTRAGTT)扩增16S rRNA基因的V4~V5区(515~907)。PCR反应混合物(20 μL 体积)包含4 μL 5倍FastPfu反应缓冲液、2 μL dNTP混合物($2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、0.4 μL 每种引物($5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、0.4 μL FastPfu DNA聚合酶、10 ng模板DNA和ddH₂O补足体积。

PCR热循环方案设置为:在95℃预变性5 min,然后进入25个循环扩增阶段,每个循环包括变性95℃30 s,退火54℃30 s,延伸72℃30 s,最后于72℃保温5 min。PCR扩增在ABI GeneAmp PCR System 9700(Applied Biosystems, CA, USA)上进行。使用2%(m/v)的琼脂糖凝胶对PCR产物进行电泳检测,并使用AxyPrep DNA凝胶提取试剂盒(Axygen Biosciences, Union City, CA, USA)进一步纯化。使用QuantiFluor™-ST(Promega, USA)对纯化的扩增子进行定量,并根据标准协议在上海美吉生物医药科技有限公司的Illumina MiSeq平台上进行高通量测序。

1.8 数据统计分析

试验数据用SPSS 13.1进行统计分析,多重比较采用单因素方差分析(One-way ANOVA, LSD),处理组和对照组的两两比较采用独立样本T检验,单因素方差分析和T检验中P值小于0.05均被认为具有显著差异。

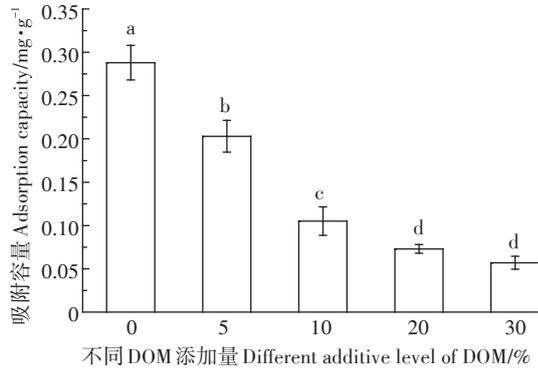
2 结果与分析

2.1 不同DOM添加量对周丛生物吸附Cu(II)的影响

如图1所示,随着DOM添加量的增高,周丛生物对Cu(II)的吸附容量不断降低,当DOM添加量为5%时,周丛生物对Cu(II)的吸附容量比对照组减少了29.51%,而当DOM添加量为10%、20%、30%时,周丛生物的吸附容量分别减少了63.54%、74.65%、80.21%。说明DOM对周丛生物吸附Cu(II)有抑制作用,且随着DOM添加量的增高,抑制作用增强。

2.2 DOM对吸附动力学的影响

如图2所示,对照组和试验组的周丛生物吸附Cu(II)在120 min之内基本可以达到平衡。用准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合后的参数见表1,周丛生物和加入DOM的周丛生物的准一级动力学相关性系数 R^2 分别为0.889、0.869。而准二级动力



不同DOM添加量 Different additive level of DOM/%

不同小写字母表示处理间差异显著

The different lowercase letters indicate significant differences among different treatments

图1 不同DOM添加量对周丛生物吸附Cu(II)的影响
Figure 1 Effects of different DOM addition levels on the adsorption of Cu(II) by periphyton

学模型拟合后,周丛生物和加入DOM的周丛生物的相关性系数 R^2 分别为0.958、0.927。根据相关性来判断,两组吸

附试验结果都更符合二级动力学模型。周丛生物的理论最大吸附容量为 $0.417 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,加入DOM的周丛生物理论最大吸附容量为 $0.229 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与实际结果相符。

2.3 不同Cu(II)起始浓度条件下DOM对周丛生物吸附Cu(II)的影响与等温吸附特性

图3为周丛生物在DOM添加量为5%的条件下和未加DOM的条件下对不同起始浓度的Cu(II)吸附效果的拟合模型。由图可见,周丛生物与加入DOM后的周丛生物吸附能力随着Cu(II)初始浓度的增大而增大,而且整体上加入DOM的周丛生物的吸附容量远小于纯周丛生物的吸附容量。表2为等温吸附拟合后所得出的相关参数。用Langmuir模型和Freundlich模型拟合纯周丛生物对Cu(II)的吸附数据显示,拟合相关性均较高,相关性系数 R^2 分别为0.997和0.989。对于加入DOM的周丛生物对Cu(II)

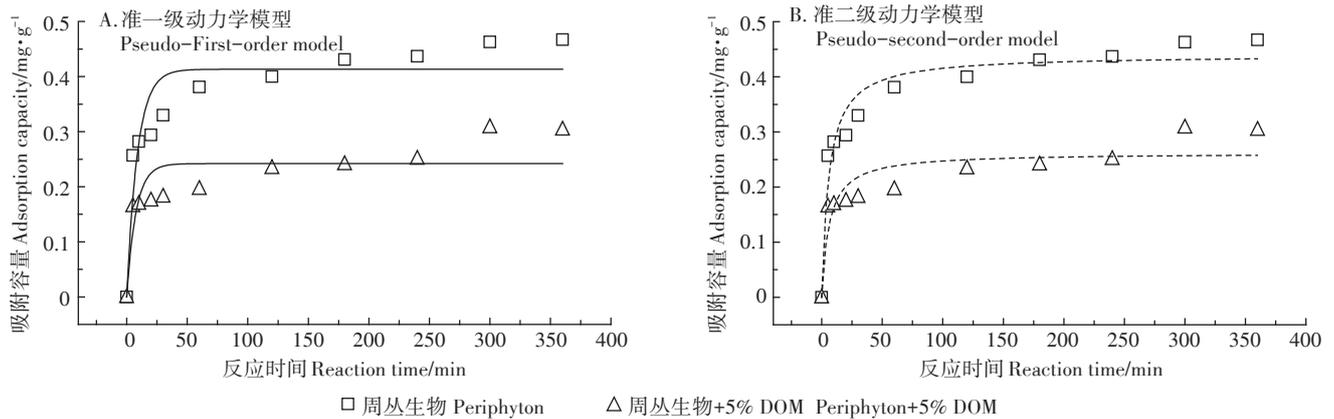


图2 周丛生物对Cu(II)的吸附动力学曲线

Figure 2 Adsorption kinetics of Cu(II) by periphyton

表1 周丛生物吸附Cu(II)的准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 1 Parameters of adsorption kinetics of Cu(II) by periphyton (with or without DOM addition) fitted by Pseudo-First-order and Pseudo-Second-order models

项目	准一级动力学模型 Pseudo-First-order model			准二级动力学模型 Pseudo-Second-order model		
	q_t	k_1	R^2	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2	R^2
周丛生物	0.381	0.148	0.889	0.417	0.512	0.958
周丛生物+5%DOM	0.212	0.233	0.869	0.229	1.381	0.927

表2 周丛生物吸附Cu(II)的Freundlich和Langmuir模型拟合参数

Table 2 Adsorption isothermal parameters of Cu(II) by periphyton fitted by Freundlich and Langmuir models

项目	Freundlich模型 Freundlich model			Langmuir模型 Langmuir model		
	K_F	n	R^2	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	b	R^2
周丛生物	0.683	1.577	0.989	21.270	0.015	0.997
周丛生物+5%DOM	0.560	2.030	0.883	7.594	0.030	0.953

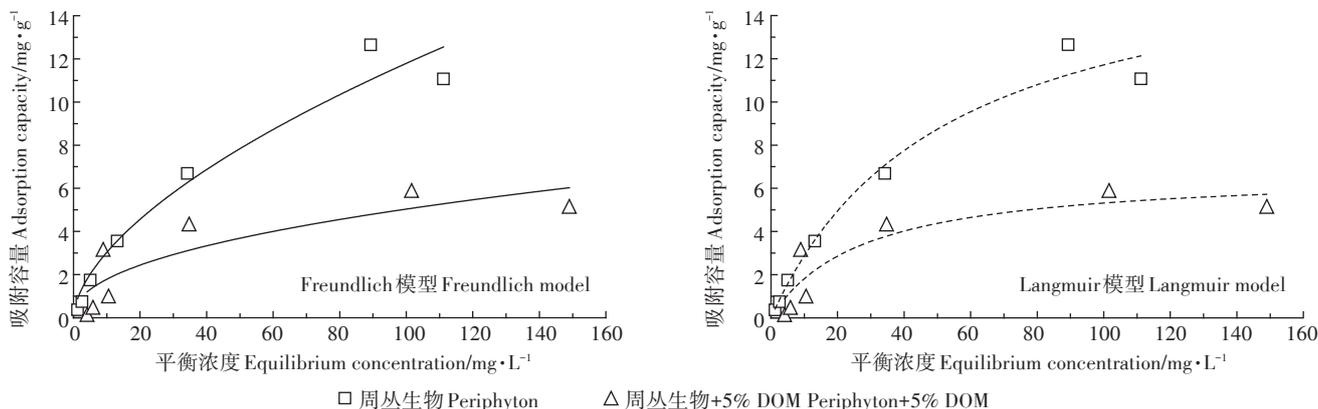


图3 Freundlich和Langmuir模型拟合周丛生物对Cu(II)的等温吸附

Figure 3 Adsorption isotherms of Cu(II) by periphyton fitted by Freundlich model and Langmuir model

的吸附, Freundlich模型拟合相关性系数为0.883, Langmuir模型拟合的相关性系数为0.953。纯周丛生物的最大吸附容量为 $21.270 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 加入DOM的周丛生物的最大吸附容量为 $7.594 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 不同pH对吸附特性的影响

由图4可以看出, pH对纯周丛生物吸附Cu(II)的影响较为明显, 当pH增大, 酸性减弱时, 纯周丛生物的吸附容量逐渐增加。在pH从4升至8的过程中, 纯周丛生物吸附效果的变化十分明显, 吸附容量增加至2.04倍。而随着pH的增大, 加入DOM的周丛生物对Cu(II)的吸附容量几乎没有变化。

2.5 解吸特性

以 H_2O 、 NH_4NO_3 、 EDTA-2Na 三种解吸剂对周丛生物吸附的Cu(II)进行解吸。没有添加DOM的纯周丛生物中被 H_2O 、 NH_4NO_3 、 EDTA-2Na 解吸的Cu(II)分别为总吸附量的6.05%、53.58%、58.11%(图5)。加入DOM的周丛生物用 EDTA-2Na 作解吸剂的结果为56.36%, 与纯周丛生物的结果相差不大, 而用 H_2O 和 NH_4NO_3 解吸的解吸率分别为12.60%和33.72%。

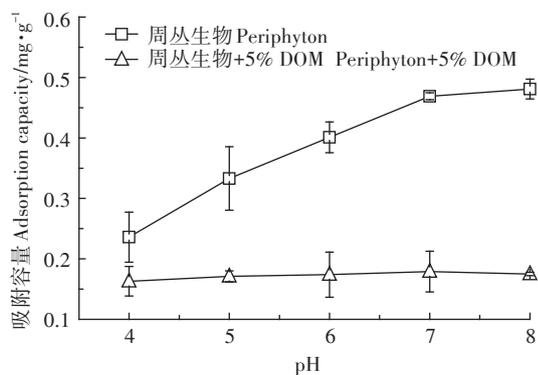


图4 不同pH对周丛生物吸附Cu(II)特性的影响

Figure 4 Effects of pH on the adsorption of Cu(II) by periphyton

2.6 物料平衡

吸附前的周丛生物的消解测定结果显示其中几乎不含Cu(II), 所以表3和表4中仅显示吸附和解吸后溶液与吸附后周丛生物中的Cu(II)的含量。试验体系中Cu(II)的添加量为 0.15 mg , 由表3、表4可以看出, 周丛生物吸附的Cu(II)与上清液中残留的Cu(II)含量之和可以达到物料平衡。

2.7 傅里叶红外光谱表征

周丛生物、周丛生物+DOM以及DOM的傅里叶红外光谱图如图6所示, 周丛生物在 872 、 1040 、 1382 、 1421 cm^{-1} 和 3430 cm^{-1} 处有吸收峰, 分别是不饱和烯烃、磷酸化合物以及羧酸根 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{OH}$; DOM主要在 1070 、 1382 、 1640 cm^{-1} 和 3430 cm^{-1} 处有吸收峰, 分别为磷酸化合物、羧酸根阴离子 $-\text{COO}^-$ 、酰胺基团和 $-\text{OH}$; 周丛生物加入DOM后各个吸收峰无偏移, 仅吸收强度有小幅变化, 872 、 1040 cm^{-1} 和 1421 cm^{-1} 处

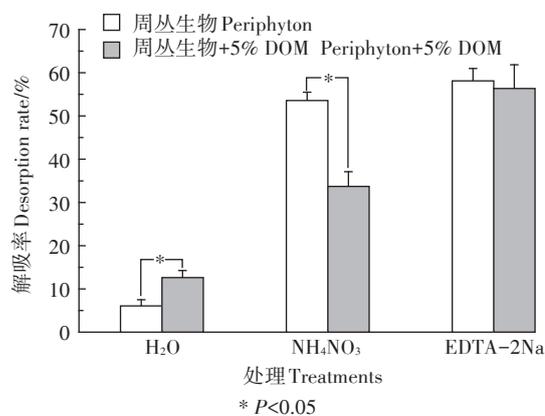


图5 不同解吸剂对周丛生物和周丛生物+DOM解吸Cu(II)的解吸率

Figure 5 The desorption rates of Cu(II) from periphyton or periphyton+DOM by different desorption agents

表3 不同DOM添加量试验中吸附前后的物料平衡(mg)
Table 3 Material balance before and after adsorption with different DOM addition levels(mg)

DOM添加量 DOM addition level	吸附后上清液中 Cu含量 Cu content in supernatant after adsorption	消解周丛生物中 Cu含量 The content of Cu after digestion of periphyton	物料平衡 Material balance
0%	0.052±0.010	0.108±0.011	0.160±0.003
5%	0.106±0.003	0.058±0.001	0.164±0.004
10%	0.112±0.003	0.047±0.001	0.158±0.004
20%	0.129±0.003	0.014±0.002	0.143±0.002
30%	0.135±0.002	0.013±0.001	0.148±0.002

对应不饱和烯烃、磷酸化合物以及羧酸根-COO⁻的吸收峰小幅增强。

2.8 周丛生物物种多样性分析

周丛生物中原核生物在门和属水平上的相对丰度如图7所示,在门分类水平上,按照占比从多到少依次为:蓝藻门(Cyanobacteria)占55.74%、变形菌门

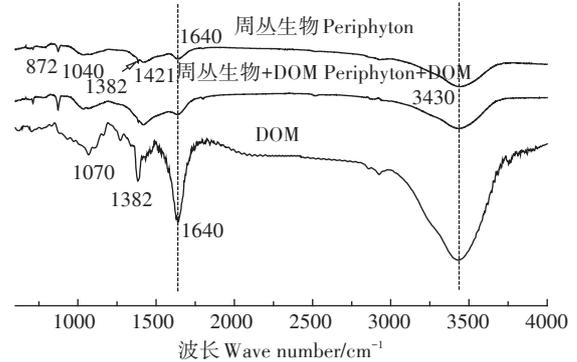


图6 周丛生物、周丛生物+DOM及DOM的傅里叶红外光谱图
Figure 6 Fourier infrared spectra of periphyton, periphyton + DOM, and DOM

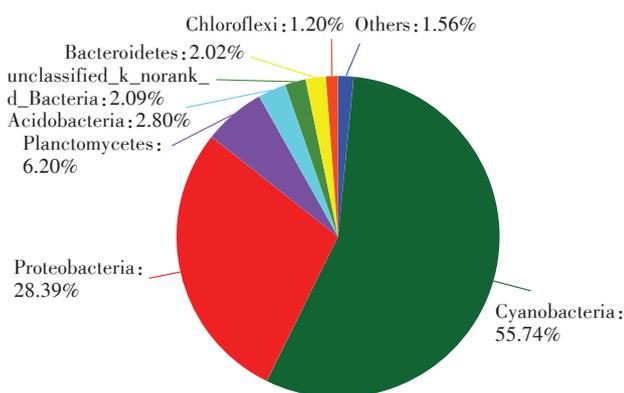
(Proteobacteria)占28.39%、浮霉菌门(Planctomycetes)占6.20%、酸杆菌门(Acidobacteria)占2.80%、拟杆菌门(Bacteroidetes)占2.02%、绿弯菌门(Chloroflexi)占1.20%和未分类菌群(Others)占1.56%。由图可以看出主要优势菌群为蓝藻门(Cyanobacteria)。在属分类水平上蓝藻门中一个未鉴定的蓝藻属(unclassi-

表4 解吸附试验中解吸前后的物料平衡(mg)

Table 4 Material balance before and after desorption in desorption experiment(mg)

项目	解吸剂 Desorption agents	吸附后上清液中Cu含量 Cu content in supernatant after adsorption	解吸两次后上清液中Cu含量 Cu content in supernatant after two times of desorption	消解周丛生物中Cu含量 Cu content after digestion of periphyton	物料平衡 Material balance
周丛生物	H ₂ O	0.076±0.002	0.008	0.070±0.003	0.153±0.001
	NH ₄ NO ₃	0.073±0.005	0.058±0.003	0.017±0.002	0.149±0.010
	EDTA-2Na	0.067±0.006	0.076±0.002	0.004	0.146±0.007
周丛生物+ 5% DOM	H ₂ O	0.105±0.003	0.006	0.044±0.003	0.155±0.002
	NH ₄ NO ₃	0.103±0.003	0.020±0.002	0.016±0.001	0.139±0.005
	EDTA-2Na	0.105±0.009	0.041±0.003	0.004	0.150±0.006

A. 门水平 Phylum level



B. 属水平 Genus level

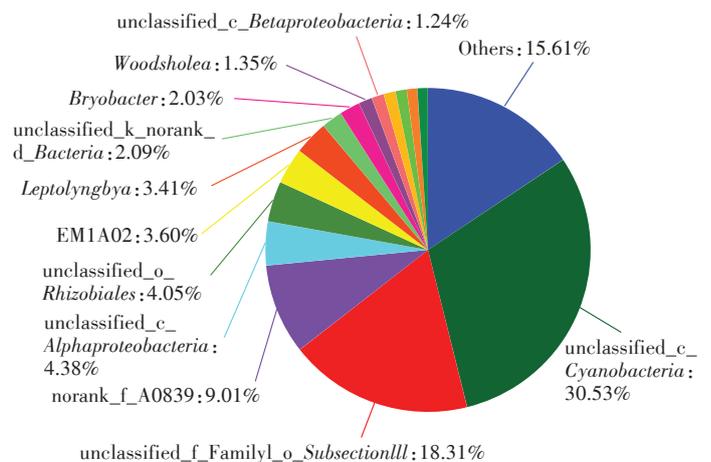


图7 周丛生物样品中原核微生物的物种组成和相对丰度
Figure 7 Prokaryotic species diversity of periphyton sample

fied_c_ *Cyanobacteria*)占30.53%,是其中的优势菌群。

3 讨论

周丛生物对重金属离子有较强的吸附去除能力, Liu等^[26]的研究显示,周丛生物对Cu(II)的吸附去除效率为63%~73%。本研究的结果也表明,纯周丛生物对Cu(II)的吸附去除效率为58%~73%,与其研究的吸附效果相差不大,同时其研究中周丛生物大多为丝状藻类和蓝藻。本研究高通量测序结果显示,周丛生物主要优势藻种为蓝藻,而蓝藻在生长过程中会分泌大量胞外聚合物^[27],这些胞外聚合物也富含大量的羧基、氨基、羟基及磷酸基团等阴离子基团^[28],周丛生物的红外基团分析的结果也与此吻合。本吸附试验研究表明,牛粪来源的DOM可以抑制周丛生物对Cu(II)的吸附,且随着DOM添加量的增高抑制效果也增加。红外基团分析结果显示,牛粪来源的DOM主要含有羧基、酰胺基团、羟基等阴离子基团。羧基、羟基、羰基和氨基等活性基团能够与Cu(II)形成二元配合物^[29],从而影响Cu(II)在水中的迁移。有研究表明,DOM只与Cu(II)形成二元配合物,不会继续和藻类表面形成三元络合物^[30]。据此推测,牛粪来源的DOM会和周丛生物竞争吸附Cu(II),从而导致DOM抑制周丛生物对Cu(II)的吸附。

Langmuir吸附模型多适用于单层吸附, Freundlich吸附模型多适用于多层吸附^[31]。本研究等温吸附拟合结果显示,纯周丛生物对Cu(II)的吸附用Langmuir模型和Freundlich模型拟合的相关系数都较高,而加入DOM后,Langmuir模型拟合的相关性系数要高于Freundlich模型,说明吸附体系加入DOM后降低了周丛生物吸附Cu(II)的异质性。

解吸剂H₂O、NH₄NO₃、EDTA-2Na能分别解吸吸附剂通过物理吸附、离子交换和离子络合作用吸附的金属离子^[32-33]。本研究的解吸结果显示纯周丛生物对Cu(II)的吸附方式主要是离子交换,加入DOM后的周丛生物对Cu(II)的吸附主要是离子交换和表面络合。

吸附剂通过离子交换的方式吸附金属离子的能力受吸附体系pH的影响较大。当吸附体系pH较低时,细胞壁上的活性基团和水化氢离子(H₃O⁺)紧紧结合在一起,从而限制金属离子的接近,影响吸附效果^[34]。而在一定的pH值范围内,当pH逐渐升高时,更多的反应基团会带负电,可以吸附更多带正电的金属离子。本研究的解吸试验结果显示,添加DOM后,

周丛生物通过离子交换吸附的方式吸附的Cu(II)大幅降低,这也许是添加DOM后周丛生物对Cu(II)的吸附受pH值影响较小的原因。

4 结论

(1)牛粪DOM含有大量的羟基、羧基、磷酸基团,对周丛生物吸附Cu(II)有竞争抑制效应,且随着DOM添加量的增高抑制效果增加,当DOM添加量为30%时,周丛生物的吸附容量减少了80.21%。

(2)纯周丛生物对Cu(II)吸附主要通过离子交换和络合吸附的方式进行,而加入DOM后离子交换吸附比率降低,表面络合吸附比率增加了18.11%。

参考文献:

- [1] 黄玉溢, 陈桂芬, 刘斌, 等. 广西集约化养殖猪饲料Cu和Zn含量及粪便Cu和Zn残留特性研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(17): 9280-9281, 9284.
HUANG Yu-yi, CHEN Gui-fen, LIU Bin, et al. Content of Cu and Zn in pig feeds and their residual character in pig manures from intensive piggery in Guangxi[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(17): 9280-9281, 9284.
- [2] Kuang X, Gu J, Tie B, et al. Interactive effects of cadmium and *Microcystis aeruginosa* (cyanobacterium) on the growth, antioxidative responses and accumulation of cadmium and microcystins in rice seedlings[J]. *Ecotoxicology*, 2016, 25(8): 1588-1599.
- [3] 徐俊, 郝国辉, 景茜, 等. 畜禽养殖场废水中铜铁铬镉元素测定的研究[J]. 农业环境与发展, 2009, 26(4): 74-75, 84.
XU Jun, HAO Guo-hui, JING Qian, et al. Study on the determination of copper, iron, chromium and cadmium in wastewater from livestock and poultry farms[J]. *Agro-Environment & Development*, 2009, 26(4): 74-75, 84.
- [4] Jiang L, Liu Y, Zeng G, et al. Removal of 17 β -estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 93-102.
- [5] Li M, Liu Q, Guo L, et al. Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141: 83-88.
- [6] Chen A, Shang C, Shao J, et al. Carbon disulfide-modified magnetic ion-imprinted chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for simultaneous removal of tetracycline and cadmium[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 155(Complete): 19-27.
- [7] Zhang H, Peng L, Chen A, et al. Chitosan-stabilized FeS magnetic composites for chromium removal: Characterization, performance, mechanism, and stability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 214: 276-285.
- [8] Lodi A, Soletto D, Solisio C, et al. Chromium(III) removal by *Spirulina platensis* biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 136(2/3):

- 151-155.
- [9] Solisio C, Lodi A, Torre P, et al. Copper removal by dry and re-hydrated biomass of *Spirulina platensis*[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(14):1756-1760.
- [10] 王逢武, 刘 玮, 万娟娟, 等. 周丛生物存在下不同水层氧化还原带的分布及其与微生物的关联[J]. *环境科学*, 2015, 36(11):4043-4050.
- WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, et al. Distribution of redox zone at different water layers in the presence of periphyton and the responsible microorganisms[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(11):4043-4050.
- [11] Wu Y, Xia L, Yu Z, et al. In situ bioremediation of surface waters by periphytons[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151(1):367-372.
- [12] Chen B, Li F, Liu N, et al. Role of extracellular polymeric substances from *Chlorella vulgaris* in the removal of ammonium and orthophosphate under the stress of cadmium[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190:299-306.
- [13] Shao J, Gu J, Peng L, et al. Modification of cyanobacterial bloom-derived biomass using potassium permanganate enhanced the removal of microcystins and adsorption capacity toward cadmium(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272:83-88.
- [14] Fang L, Wei X, Cai P, et al. Role of extracellular polymeric substances in Cu(II) adsorption on *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas putida* [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2):1137-1141.
- [15] Bradac P, Wagner B, Kistler D, et al. Cadmium speciation and accumulation in periphyton in a small stream with dynamic concentration variations[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3):641-648.
- [16] Yang J, Tang C, Wang F, et al. Co-contamination of Cu and Cd in paddy fields: Using periphyton to entrap heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 304:150-158.
- [17] Yang J, Liu J, Wu C, et al. Bioremediation of agricultural solid waste leachates with diverse species of Cu(II) and Cd(II) by periphyton [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 221:214-221.
- [18] 王婷婷. 微生物对重金属的吸附作用及其影响因素[J]. *生物学教学*, 2012, 37(11):9-10.
- WANG Ting-ting. Adsorption of heavy metals by microorganisms and its influencing factors[J]. *Biology Teaching*, 2012, 37(11):9-10.
- [19] Sheng G, Yu H, Li X. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review[J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(6):882-894.
- [20] Philippis R D, Colica G, Micheletti E. Exopolysaccharide-producing cyanobacteria in heavy metal removal from water: Molecular basis and practical applicability of the biosorption process[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 92(4):697-708.
- [21] Kuang X, Shao J, Chen A, et al. Effects of bloom-forming cyanobacterial extracellular polymeric substances on the adsorption of cadmium onto kaolinite: Behaviors and possible mechanisms[J]. *Springer Plus*, 2016, 5(1):542.
- [22] Beata F, Dejan K, Božo D, et al. Impact of wastewater from pig farm lagoons on the quality of local groundwater[J]. *Agricultural Water Management*, 2014, 135:40-53.
- [23] Lee S, Maniquiz M C, Kim L H. Characteristics of contaminants in water and sediment of a constructed wetland treating piggery wastewater effluent[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(6):940-945.
- [24] Aiken G R, Hsu-Kim H, Ryan J N. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8):3196-3201.
- [25] Schaller J, Brackhage C, Mkandawire M, et al. Metal/metalloid accumulation/remobilization during aquatic litter decomposition in freshwater: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(23):4891-4898.
- [26] Liu J, Wang F, Wu W, et al. Biosorption of high-concentration Cu(II) by periphytic biofilms and the development of a fiber periphyton bioreactor(FPBR)[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 248:127-134.
- [27] Wingender J, Neu T R, Flemming H C. Microbial extracellular polymeric substances[M]. Berlin: Springer, 1999.
- [28] Fang L, Zhou C, Cai P, et al. Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3):810-815.
- [29] 胡释尹, 李非里, 方小满. 溶解性有机质对自然水体中重金属生物有效性评价的影响[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(1):27-31, 120.
- HU Shi-yin, LI Fei-li, FANG Xiao-man. Effect of dissolved organic matter in evaluating heavy metals bioavailability in natural water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(1):27-31, 120.
- [30] Lamelas C, Pinheiro J P, Slaveykova V I. Effect of humic acid on Cd(II), Cu(II), and Pb(II) uptake by freshwater algae: Kinetic and cell wall speciation considerations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3):730-735.
- [31] He J, Chen J P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160:67-78.
- [32] Brady J M, Tobin J M. Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1995, 17(9):791-796.
- [33] Li Y, Yue Q, Gao B. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3):455-461.
- [34] 周书葵, 杨金辉, 刘响亮, 等. 小球藻对重金属Pb(II)生物吸附的试验研究[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2011, 33(1):89-93.
- ZHOU Shu-kui, YANG Jin-hui, LIU Xiang-liang, et al. Experimental study on biosorption of Pb(II) by *Chlorella*[J]. *Natural Science Journal of Xiangtan University*, 2011, 33(1):89-93.