

刘 健, 邵玉芳. 香菇菌糠对重金属离子的吸附作用[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(6): 1336-1343.

doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2016.06.022

香菇菌糠对重金属离子的吸附作用

刘 健, 邵玉芳

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 为了探讨和研究治理环境中重金属污染的有效途径,以香菇菌糠为吸附剂吸附混合重金属(Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+})溶液中的重金属离子,通过单因素试验研究吸附时间、pH值、投料量、重金属溶液初始浓度和菌糠粒径对吸附效果的影响。结果显示,对于混合的重金属离子溶液,在固定试验温度 25 °C 和振摇速率 200 r/min 条件下,综合最佳吸附条件为:吸附时间 60 min, pH 4.0, 投料量 5 g/L, 菌糠粒径小于 0.5 mm。混合重金属溶液中,重金属离子之间存在竞争吸附。菌糠对 3 种重金属离子的吸附作用符合 Lagergren 准二级动力学模型;等温吸附模型中 Cd^{2+} 符合 Langmuir 吸附模型, Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 符合 Freundlich 吸附模型。在适当吸附条件下,香菇菌糠对混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 都有较强的去除能力。

关键词: 生物吸附; 菌糠; 重金属; 吸附机理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-4440(2016)06-1336-08

Biosorption of several heavy metal ions by *Lentinus edodes* spent substrate

LIU Jian, SHAO Yu-fang

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: To find an effective way to control heavy metals pollution, *Lentinus edodes* spent substrate was taken as biological adsorbent for heavy metal ions. The effects of single factors such as adsorption time, pH, dosage, initial concentration of heavy metal ions and the size of spent substrate on the adsorption were investigated. The removal rates of heavy metal ions reached the highest under the following condition: contact time of 60 min, pH of 4.0, spent substrate of 5 g/L, and spent substrate radius less than 0.5 mm. Competitive adsorption between heavy metal ions was found in the mixed heavy metals solution. The Lagergren pseudo-second-order kinetic model well described the adsorption of three kinds of heavy metal ions (Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+}) by *L. edodes* spent substrate. The Langmuir adsorption model fitted the biosorption behavior of Cd^{2+} onto biomass, whereas Freundlich adsorption model represented the biosorption of Cr^{3+} and Pb^{2+} onto biomass. In conclusion, under appropriate condition, the *L. edodes* spent substrate showed a good performance of adsorbing Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in the mixed heavy metals solution.

Key words: biosorption; spent substrate; heavy metal; adsorption mechanism

重金属在生物体内有蓄积性,可产生急性和慢性毒性反应,严重时产生三致作用^[1-2]。随着现代煤

矿、冶金、蓄电池等工业的发展,大量的重金属污染物进入到水体和土壤中,重金属可通过食物链不断累积,而人类作为食物链顶端,受重金属危害的几率大大增加。对于环境中已经被污染的土壤和水体,目前有多种修复方法,包括工程、物理、化学和生物修复等,其中生物修复因成本低廉、来源丰富、修复效果好、生态学价值高等优点备受关注^[3-6]。食用菌对许多重金属离子都有很强的吸附作用,香菇、金针菇、姬

收稿日期:2016-01-13

基金项目:浙江省自然科学基金项目(Y13B070006)

作者简介:刘 健(1989-),男,贵州长顺人,硕士研究生,主要从事土壤和水中污染物的修复研究。(E-mail)18768187500@163.com

松茸等对 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 等重金属离子都有较强的吸附作用,生物富集因子可达 10 以上^[7-9]。若直接以食用菌作为生物吸附剂修复环境中污染的重金属离子,虽然能达到一定修复效果,但其商业价值不高,且会造成食用菌资源的浪费。食用菌菌糠是食用菌生产后的培养料,不仅含有大量的食用菌菌丝体,还因其原料主要是木屑、棉籽壳、稻壳等生物质,对重金属离子均有很好的吸附效果,目前食用菌菌糠对重金属离子污染环境的修复已成为学者们研究的热点^[10-11]。

食用菌在中国生产历史悠久,现在已经成为中国第六大种植产业,同时,中国是全球食用菌生产的第一大国,占世界总产量的 70%^[12]。香菇为人们日常饮食中常见的食用菌,自 90 年代以来,中国香菇年产量和贸易量占全球 80% 以上,目前中国鲜香菇总产量已超过 $2 \times 10^6 \text{ t}$ ^[13]。根据香菇生物转化率计算,中国每年可产生近 $2 \times 10^6 \text{ t}$ 的香菇菌糠,若能使用这些菌糠作为生物吸附剂进行重金属离子污染修复,可产生巨大的生态效益和商业价值。

香菇菌糠作为生物废料,用作重金属离子吸附剂的再利用,可实现其资源利用的最大化。香菇生长过程中,菌丝体在培养料中生长,破坏培养料紧密的组织结构,使得培养料与菌丝体形成疏松的网状结构,大大提高了培养料的有效吸附面积^[14]。菌糠中含有粗纤维、木质素、粗蛋白等,存在大量的羟基、羧基和羰基等结构,还含有丰富的金属硫蛋白等物质,这些都是重金属离子的重要结合点位,使香菇菌糠具有很好的重金属吸附能力^[15]。实际生产中,各行各业所产生的重金属废水中离子种类繁多,重金属的毒性也会因离子之间的协同作用而加强。因此,本试验研究香菇菌糠对重金属离子的吸附特性、吸附机理,以及对几种重金属混合溶液中重金属离子的吸附效果,以期为香菇菌糠吸附重金属离子的实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

香菇菌糠由浙江大学蔬菜研究所提供,香菇品种 L808,营养生长期约 180 d,生殖生长期约 130 d,生物转化率 75%。香菇菌糠样品自然风干后掰碎,80 ℃ 条件下烘干 24 h,放入干燥器中冷却至常温,粉碎后分别过 20 目、35 目、60 目和 100 目尼龙筛备用,各筛目对应的菌糠粒径分别为 0.85 mm、0.50

mm、0.25 mm、0.15 mm,未过 20 目筛的菌糠样品平均粒径约为 2 mm。

所用试剂均为分析纯。重金属离子原液的配制:用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制浓度为 1 000 mg/L 的 Cr^{3+} 原液;用 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 配制浓度为 100 mg/L 的 Cd^{2+} 原液;用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 配制浓度为 1 000 mg/L 的 Pb^{2+} 原液并加入少量 HNO_3 防止水解。

1.2 试验方法

在 25 ℃ 条件下,取重金属离子原液配制不同浓度的混合重金属溶液,3 种重金属离子配比为 $\text{Cr}^{3+} : \text{Cd}^{2+} : \text{Pb}^{2+} = 10 : 1 : 10$ 。用 0.1 mol/L NaOH 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液调节 pH 至试验值,取 100 ml 配制好的重金属混合溶液于 250 ml 的磨口锥形瓶中,除菌糠粒径对吸附作用的影响试验外,其他试验均加入过 35 目(包含 60 目、100 目等粒径更小的菌糠)的食用菌菌糠后密封置于恒温振荡器中,200 r/min 速率下振摇。完成后取出,用定量滤纸过滤,滤液取出至 15 ml 离心管中,用 ICP-OES (电感耦合等离子体发射光谱仪)测定重金属离子浓度。计算重金属离子的去除率(E)和食用菌菌糠的吸附量(Q)。

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

式中, C_0 和 C_e 分别表示重金属离子溶液的初始浓度(mg/L)和平衡浓度(mg/L), V 表示混合溶液体积(L), M 为食用菌菌糠质量(g)。以去除率和吸附量为指标,分别考察吸附时间、pH 值、菌糠投料量、重金属离子初始浓度和菌糠粒径对吸附效果的影响。设置对照组,每组试验重复 3 次。

1.2.1 平衡时间的确定及吸附动力学模型的拟合
改变振荡吸附时间,其余试验条件固定不变。振荡时间梯度设定为 5 min、10 min、30 min、60 min、120 min、240 min。其他固定条件:重金属离子溶液初始浓度 Cr^{3+} 20 mg/L、 Cd^{2+} 2 mg/L、 Pb^{2+} 20 mg/L,pH 值 5,投料量 5 g/L,粒径小于 0.5 mm。使用动力学模型对吸附动力学进行拟合,主要参考模型有 3 个。

① Lagergren 准一级动力学模型:

$$\ln(1 - Q_t/Q_m) = -k_1 t \quad (3)$$

式中, k_1 为准一级速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$], t 为反应时间(min), Q_t 和 Q_m 分别为 t 时刻反应吸附量(mg/g)和吸附平衡时的最大吸附量(mg/g)。

② Lagergren 准二级动力学模型:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_m^2} + \frac{t}{Q_m} \quad (4)$$

式中, Q_t 和 Q_m 分别表示 t 时刻对应吸附量 (mg/g) 和平衡吸附时的最大吸附量 (mg/g), k_2 为准二级速率常数 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$], t 为反应时间 (min)。

③ Elovich 吸附模型:

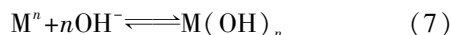
$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

代入吸附量计算公式(2)中得到:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{M}{bVC_0} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

式(5)、(6)中, a 和 b 均为方程参数, a 表示吸附零点处的化学吸附速率, b 与表面覆盖度及化学吸附活化能有关。

1.2.2 pH 值对吸附效果的影响 考虑到重金属离子氢氧化物沉淀对食用菌菌糠吸附的影响,在参考重金属离子溶度积常数的基础上设定 pH 取值梯度。以 M^{n+} 表示重金属离子,其氢氧化物的沉淀-溶解平衡方程式如式(7)所示:



反应达到平衡时,溶度积常数为 $K_{sp, M(OH)_n} = [M^{n+}][OH^-]^n$ 。由此可推导出几种重金属离子在溶液中不同 pH 条件下开始形成氢氧化物沉淀的浓度,溶度积常数在 18~25 °C 都适用。因此确定重金属离子混合溶液 pH 取值梯度为 2、3、4、5、6、7。其他固定条件:重金属离子溶液初始浓度 Cr^{3+} 20 mg/L、 Cd^{2+} 2 mg/L、 Pb^{2+} 20 mg/L,投料量 5 g/L,粒径小于 0.5 mm。

1.2.3 菌糠投料量的影响 菌糠投料量的确定可以确保菌糠有效利用,减少资源浪费。菌糠使用剂量梯度设定为 1 g/L、3 g/L、5 g/L、7 g/L、10 g/L 和 15 g/L。其他试验条件:重金属离子溶液初始浓度 Cr^{3+} 20 mg/L、 Cd^{2+} 2 mg/L、 Pb^{2+} 20 mg/L, pH 值 5, 吸附时间 120 min, 粒径小于 0.5 mm。

1.2.4 溶液初始浓度对等温吸附及吸附模型的影响 重金属离子混合溶液初始浓度梯度设定: Cr^{3+} 为 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L, Cd^{2+} 为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L, Pb^{2+} 为 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L。其他条件为: pH 值 5, 吸附时间 120 min, 投料量 5

g/L, 粒径小于 0.5 mm。

用 2 个常用模型 (Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型) 进行拟合。

① Langmuir 模型是经常用来模拟吸附行为并得到理论最大吸附量的一种常用模型,其线性表达式一般为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \times C_e + \frac{1}{Q_{\max} b} \quad (8)$$

式中, C_e 表示平衡后的溶液中剩余重金属离子浓度 (mg/L), Q_e 和 Q_{\max} 分别表示平衡吸附量 (mg/g) 和最大吸附量 (mg/L), b 为与吸附强度有关的参数 (L/mg)。

② Freundlich 模型为基于表面多相吸附的经验公式,其线性表达式一般为:

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K \quad (9)$$

式中, Q_e 表示吸附平衡时的平衡吸附量 (mg/g), C_e 表示平衡后溶液中剩余金属离子的浓度 (mg/L), n 和 K 为 Freundlich 等温吸附模型方程参数,分别与吸附强度和吸附量有关。由式(9)可知,即使在很大浓度时也不会有极限吸附量,但实际情况却几乎不可能。在有限浓度范围内,使用 Freundlich 模型可以得到很好的拟合效果。

1.2.5 菌糠粒径对吸附效果的影响 改变食用菌菌糠的粒径,其他条件控制不变。菌糠粒径设定为未过 20 目、过 20 目未过 35 目、过 35 目未过 60 目、过 60 目未过 100 目、过 100 目。未过 20 目的菌糠粒径假设为 2 mm,其他分别对应 0.85 mm、0.50 mm、0.25 mm 和 0.15 mm。其他试验条件为:重金属离子溶液初始浓度 Cr^{3+} 20 mg/L、 Cd^{2+} 2 mg/L、 Pb^{2+} 20 mg/L, pH 值 5、震荡吸附时间 120 min、投料量 5 g。

1.3 分析方法

试验结果采用 Excel 和 SPSS19.0 进行数据处理和统计学分析, OriginPro8.0 作图。LSD (Least-significant difference) 显著性检验法检验各水平下变量是否存在显著性差异,统计检测显著性概率 (P) < 0.05。

2 结果与分析

2.1 平衡时间的确定及吸附动力学模型的拟合

吸附过程是动态平衡过程,吸附速率快慢和吸附量多少取决于吸附材料本身的物理化学结构、重

金属离子浓度、重金属离子特征、重金属离子与吸附材料的结合能力以及其他环境条件。图 1 为香菇菌糠在混合重金属溶液 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 初始浓度分别为 20 mg/L、2 mg/L 和 20 mg/L 时对 3 种重金属离子的去除率随时间的变化曲线。香菇菌糠在 30 min 到 1 h 对 3 种重金属离子的去除率基本稳定,达到吸附平衡,吸附迅速。其中香菇菌糠对 Cr^{3+} 的吸附最为迅速,这可能是因为 Cr^{3+} 离子半径相对较小,能在较短时间内接触吸附剂的吸附点位,有利于吸附平衡的快速完成。

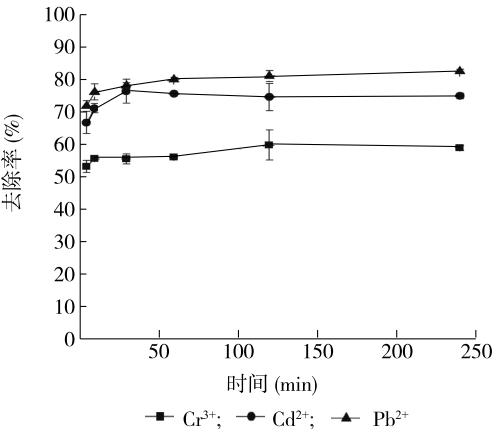


图 1 吸附时间对混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 1 Effect of adsorption time on the removal rates of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in the mixed heavy metals solution

吸附是一个自发过程,故伴随自由能的降低,即 $\Delta G < 0$; 另一方面,吸附时离子由三维空间的溶液转移到二维空间的固体表面将失去一定的自由度,故其熵降低,即 $\Delta S < 0$; 又因为 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 可知焓变 ΔH 必定是负值,吸附过程为放热过程^[16]。 Cr^{3+} 吸附较快也可能是由于其吸附焓变值最低^[17]。对 Cd^{2+} 的吸附在 60 min 时达到平衡,这与 Thyagarajan 等^[18] 的研究结果相符。可以看到,在 25 ℃、pH=5、投料量为 0.5 g 和粒径小于 0.5 mm 时,香菇菌糠对 3 种重金属离子的去除率大小顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 。吸附剂对重金属离子的吸附不仅受吸附剂本身的影响,也受到离子种类的影响。香菇菌糠对这 3 种重金属离子都有一定的吸附能力,特别是对 Pb^{2+} 有很好的吸附效果,去除率可达到 80% 以上。不同时间点香菇菌糠对重金属离子的去除率表现出明显差异, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在其他时间点的去除率显著高于 5 min 时的去除率 ($P < 0.05$), Cr^{3+} 在 120 min 和 240 min 时的去除率显

著高于 5 min 的去除率 ($P < 0.05$)。从吸附时间对混合重金属溶液中重金属离子去除率的影响来看,60 min 是比较理想的吸附时间。

将试验数据代入 Lagergern 准一级动力学模型、Lagergern 准二级动力学模型和 Elovich 吸附模型中进行线性拟合,发现香菇菌糠对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附动力学能很好地符合 Lagergern 准二级动力学模型(图 2),这与 Wu 等^[19] 研究结果相符。由线性拟合结果计算相应的动力学参数(表 1)。

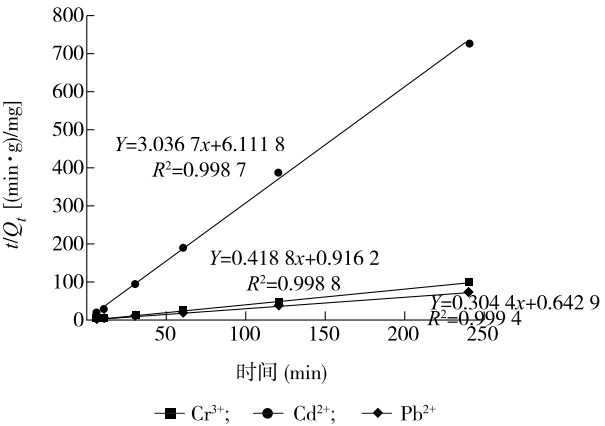


图 2 香菇菌糠对混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的 Lagergern 准二级动力学模型拟合结果

Fig. 2 Description of the biosorptions of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} by the Lagergern pseudo-second-order kinetic model in the mixed heavy metals solution

表 1 Lagergern 准二级吸附动力学参数

Table 1 Parameters of the Lagergern pseudo-second-order kinetic model

离子	初始浓度 (mg/L)	Q_{\max} (mg/g)	k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]	R^2
Cr^{3+}	20	2.388	0.192	0.999
Cd^{2+}	2	3.293	0.151	0.999
Pb^{2+}	20	3.285	0.144	0.999

Q_{\max} : 菌糠对重金属离子在一定条件下的最大吸附量; k_2 : Lagergern 准二级反应速率常数; R^2 为模型拟合的决定系数。

从吸附的动力学拟合结果可知,反应符合 Lagergern 准二级动力学模型,这说明香菇菌糠对这 3 种重金属离子的吸附过程可能是化学吸附过程或者说是以化学吸附为主、伴随一定物理吸附的过程^[20]。

2.2 pH 对香菇菌糠吸附效果的影响

由于吸附剂酸性和碱性基团的质子化和去质子化作用,以及 pH 值影响吸附剂表面结构和重金属离子存在的形态,进而影响吸附剂与重金属离子之

间的相互作用,因此几乎所有吸附剂对重金属离子的吸附都受到 pH 的影响^[21]。图 3 表示在不同 pH 条件下,香菇菌糠对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 这 3 种重金属离子去除率。图 3 中, Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的去除率在 pH 值 2~4 时随着 pH 值的升高而增大,但之后随着 pH 值的增大,去除率降低,特别是 Cr^{3+} 下降趋势明显; Cd^{2+} 去除率随 pH 值的增大而持续增加。pH 不同时,几种重金属离子的去除率存在明显差异,当 pH=2 时, Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率显著低于其他 pH 值时的去除率 ($P < 0.05$);对于 Cd^{2+} ,不同 pH 条件下去除率都存在差异显著 ($P < 0.05$)。这主要是由于金属离子氢氧化物的溶度积常数不同造成的,同时还受离子浓度的影响, Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的氢氧化物溶度积常数 K_{sp} 分别为 6.3×10^{-31} 、 5.27×10^{-15} 和 1.2×10^{-15} ,溶度积常数越小,其形成氢氧化物沉淀的 pH 值越小。试验过程中,当 pH=6 时,溶液中出现少量浅蓝色 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, Cr^{3+} 与 OH^- 结合阻碍了香菇菌糠对 Cr^{3+} 的吸附,同样也轻微地影响了对 Pb^{2+} 的吸附作用。对于 Cd^{2+} ,其溶度积常数较大,同时其在溶液中初始浓度较低,当 pH 升高时不会因为 OH^- 的作用影响吸附效果,反而因为溶液中游离 H^+ 的减少,吸附效果增强,因此当 pH=7 时菌糠对 Cd^{2+} 的去除率可达到 92% 以上。在低 pH 值时,香菇菌糠对几种重金属离子的吸附作用不强,大量游离 H^+ 不仅影响菌糠的表面特性,且同为正离子的 H^+ 阻碍菌糠对重金属离子的吸附作用。从 pH 值对吸附效果的影响来看,对于 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的混合溶液,pH=4 时,3 种重金属离子的综合吸附效果最好。

2.3 菌糠投料量对吸附效果的影响

吸附剂的用量在吸附过程中是一个十分重要的影响因素。吸附剂使用量较少时,其吸附能力有限,并不能达到很好的去除效果。一般来说,增大吸附材料的使用量,可以增加吸附点位,提高吸附剂对重金属离子的去除率,但一味地增加吸附材料使用量并不能持续增加重金属离子的去除率,当吸附剂与重金属离子的作用达到平衡时,继续增加吸附剂的使用量会使单位质量的吸附剂吸附效率降低,造成吸附材料的浪费。图 4 为不同投料量下香菇菌糠对重金属离子 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率。以去除率为指标,香菇菌糠对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 3 种重金属离子混合溶液的最佳使用剂量为 5 g/L,去除率分别为 60%、68% 和 80%。 Cr^{3+} 去除率在投料量为 7 g/L

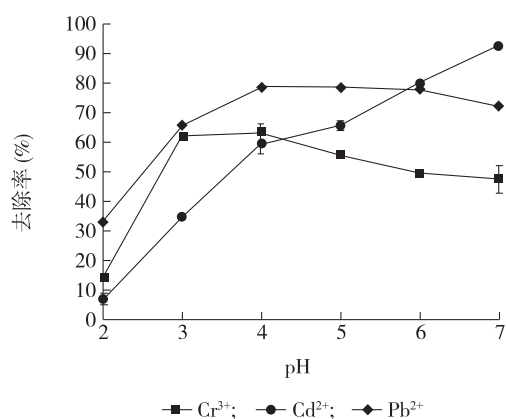


图 3 pH 对混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 去除率的影响
Fig. 3 Effect of pH on the removal rates of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in the mixed heavy metals solution

时突然下降,原因是随着投料量的增加,菌糠在溶液中开始团聚,从而导致吸附点位减少,而香菇菌糠对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附能力比对 Cr^{3+} 强,所以出现了随着吸附剂用量的增加而 Cr^{3+} 去除率下降的现象;在吸附剂用量达到 15 g/L 时,去除率又增加,这是因为离子之间的吸附竞争下降所导致的^[22-23]。3 种重金属离子在投料量为 1 g/L 时去除率显著低于其他投料量时的去除率 ($P < 0.05$), Cr^{3+} 在投料量为 3 g/L、7 g/L 和 10 g/L 时去除率显著低于 5 g/L 和 15 g/L 时的去除率 ($P < 0.05$)。

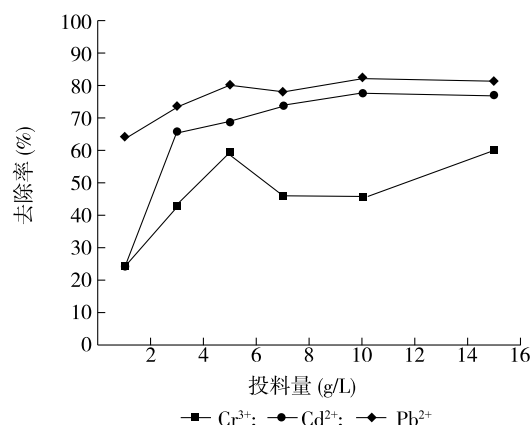


图 4 投料量对混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 去除率的影响
Fig. 4 Effect of spent substrate dosage on the removal rates of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in the mixed heavy metals solution

2.4 重金属离子初始浓度对等温吸附及吸附模型拟合的影响

在实际应用中,所处理的重金属废液中重金属

离子的浓度会各不相同,因此考察重金属混合溶液初始浓度对吸附效果的影响具有现实意义。图5和图6分别为初始浓度对重金属离子去除率和吸附量的影响曲线。图5中, Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的去除率随初始浓度增加缓慢上升,在初始浓度达到50 mg/L后开始陡然下降。当初始浓度较低时,随着浓度的升高,溶液中的 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 浓度增加,其与香菇菌糠吸附剂的吸附作用变强,同时游离 H^+ 和其他正离子的相对浓度降低,出现了随初始浓度增加这2种重金属离子的去除率缓慢上升的现象;初始浓度超过50 mg/L,重金属离子浓度的增加量超过菌糠吸附量的增加量,从而出现去除率下降的现象, Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的去除率在200 mg/L时显著低于其他浓度时($P < 0.05$)。对比图6中菌糠对 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的单位吸附量发现,香菇菌糠的吸附量随着初始浓度的增加逐渐升高,重金属初始浓度的增加能显著增加菌糠的吸附量,混合溶液中 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的吸附量可达13.4 mg/g和21.9 mg/g以上。香菇菌糠对 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的吸附量在不同初始浓度之间差异显著($P < 0.05$)。

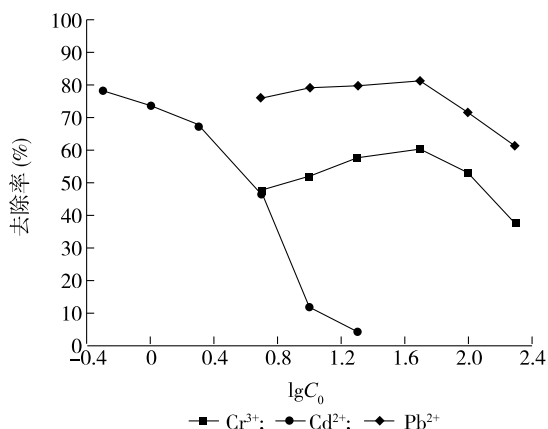


图5 初始浓度(C_0)对混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 5 Effect of initial concentration (C_0) of mixed heavy metals solution on the removal rates of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+}

Cd^{2+} 初始浓度设定为 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的1/10,从图5中可看到,随着初始浓度增加混合溶液中 Cd^{2+} 的去除率迅速下降。 Cd^{2+} 的去除率变化较大,在不同初始浓度之间差异显著($P < 0.05$),但香菇菌糠对 Cd^{2+} 的吸附量在不同初始浓度下变化不大。这是由于随着混合重金属溶液中几种重金属离子浓度不断

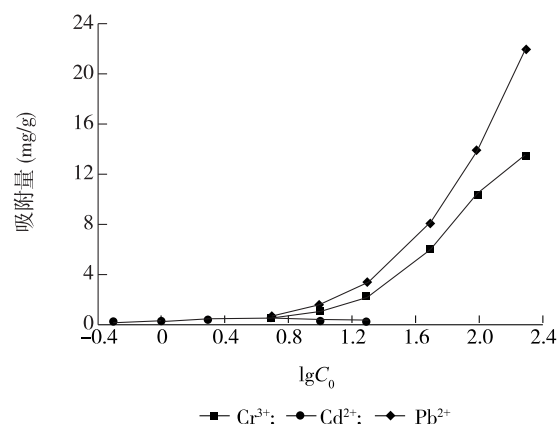


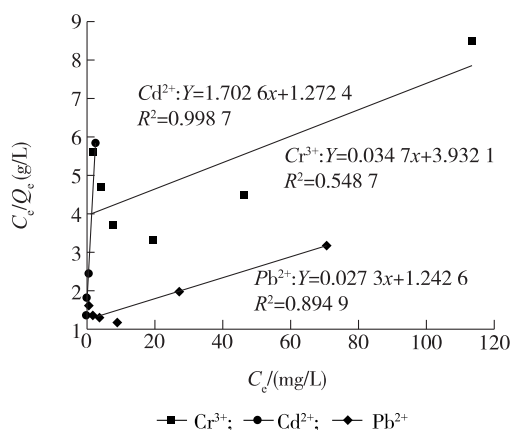
图6 初始浓度(C_0)对混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration (C_0) of mixed heavy metals solution on the adsorption amount of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+}

增加, Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的增加量远远大于 Cd^{2+} 的增加量,导致了菌糠对 Cd^{2+} 的吸附量受到影响,这也进一步说明在混合溶液中重金属离子之间存在吸附点位的竞争,且这种竞争在高浓度时更加明显。

将上述试验结果用Langmuir和Freundlich吸附方程式(8)和(9)进行拟合,结果如图7和图8所示。由于混合重金属离子溶液中 Cd^{2+} 的浓度较低,在混合溶液高浓度时 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 对 Cd^{2+} 的吸附效果影响较大,影响 Cd^{2+} 拟合结果,因此取 Cd^{2+} 前4个浓度梯度进行方程拟合。分析发现,香菇菌糠对混合溶液中 Cd^{2+} 的吸附不仅能符合Freundlich吸附模型,而且更符合Langmuir吸附模型,拟合相关系数达到0.999,这也说明在低浓度时,Langmuir方程能较好地拟合香菇菌糠的吸附作用。

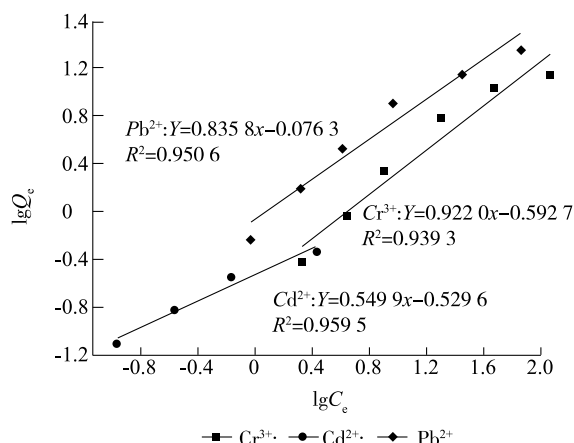
香菇菌糠对 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 的吸附符合Freundlich吸附模型,低浓度时菌糠上的吸附点位足够多, Cd^{2+} 有充足的点位吸附,吸附竞争小,能较好地满足Langmuir模型对吸附剂表面均匀的假设,故而 Cd^{2+} 的吸附作用能很好地符合Langmuir方程;随着混合溶液浓度的升高,离子间吸附点位的竞争增强,吸附过程不能满足Langmuir模型对吸附剂表面均匀的假设,但却很好地符合Freundlich吸附模型的假设,这也是Freundlich方程能较好地拟合 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 吸附的原因^[24]。等温吸附模型符合Langmuir和Freundlich等温吸附方程,由两个模型的基本假设和适用条件可以推测,吸附过程很可能是化学吸附或以



C_e : 平衡后溶液中剩余重金属离子浓度; Q_e : 平衡吸附量。

图7 香菇菌糠对混合重金属离子溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附等温线的 Langmuir 方程拟合

Fig. 7 Langmuir isotherm describing the biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in the mixed heavy metals solution



C_e : 平衡后溶液中剩余重金属离子浓度; Q_e : 平衡吸附量。

图8 混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附等温线的 Freundlich 方程拟合

Fig. 8 Freundlich isotherm describing the biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in the mixed heavy metals solution

化学吸附为主的过程,这与动力学拟合的结果相对应。两个方程相应的拟合参数见表2。通过 Langmuir 方程拟合,混合重金属离子溶液中香菇菌糠对 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量可分别达到 28.89 mg/g、0.59 mg/g 和 36.62 mg/g,总吸附量最大可达 66.10 mg/g。

2.5 菌糠粒径对吸附效果的影响

在实际应用中要考虑到菌糠粒径对吸附作用的影响。菌糠粒径太大,不易得到有效的吸附效果;粒径太小则增加成本和后处理费用。由图9可见,随

着菌糠粒径的变小,香菇菌糠对混合重金属溶液中的 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率不断增加,这说明菌糠粒径越小,其对重金属离子的吸附效果越好,这是因为菌糠粒径越小,单位质量菌糠的比表面积越大,吸附点位增加。对于 Cr^{3+} ,当菌糠粒径小于 0.5 mm 时,其吸附效率逐渐下降,这可能是由于金属离子间的竞争吸附造成的。

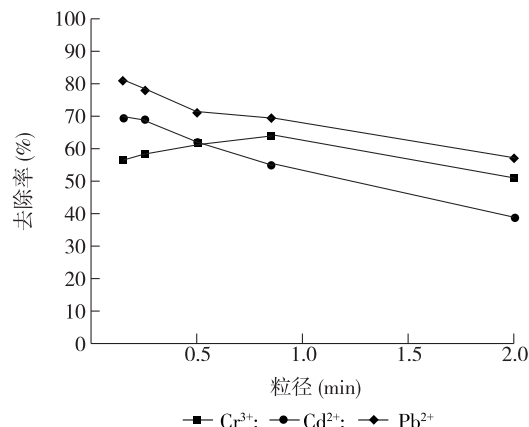


图9 香菇菌糠粒径对混合重金属溶液中 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 9 Effect of spent substrate particle size on the removal rates of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in the mixed heavy metals solution

表2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型参数

Table 2 Parameters of the Langmuir adsorption model and Freundlich adsorption model

金属离子	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
	Q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K	n	R^2
Cr^{3+}	28.890	0.009	0.549	0.255	1.085	0.939
Cd^{2+}	0.587	1.338	0.999	0.295	1.671	0.960
Pb^{2+}	36.620	0.022	0.895	0.839	1.196	0.951

Q_{\max} : 菌糠对重金属离子在一定条件下的最大吸附量; b : 与吸附强度有关的 Langmuir 方程拟合参数; R^2 为模型拟合的决定系数; K : 吸附强度的 Freundlich 方程拟合参数; n : 吸附量的 Freundlich 方程拟合参数。

3 讨论

对于香菇菌糠吸附混合溶液中几种重金属离子的效果,本试验研究了吸附时间、pH 值、投料量、重金属离子初始浓度和菌糠粒径几个因素对吸附作用的影响。结果表明,在温度为 25 ℃, Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 初始浓度分别为 20 mg/L、2 mg/L 和 20 mg/L,摇床速率为 200 r/min 的条件下,综合最佳吸附条

件:吸附时间为 60 min, 吸附 pH 值为 4, 投料量为 5 g/L, 菌糠粒径小于 0.5 mm。

香菇菌糠对混合溶液中重金属离子的吸附作用能很好地符合 Lagergren 准二级动力学模型。在等温吸附模型拟合中, Cd^{2+} 能很好地符合 Langmuir 等温吸附模型, 而 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 能很好地符合 Freundlich 模型。

以上研究结果表明, 香菇菌糠作为农林业生产中的废料, 对重金属离子有很好的吸附效果, 这对目前越来越严重的重金属污染问题, 是一种有效的解决途径。吸附后的香菇菌糠可以进行脱附回收再利用, 也可以用于回收所吸附的重金属。从吸附的本质来说, 香菇菌糠对重金属离子的吸附作用包括化学吸附和物理吸附。香菇菌糠中含有大量有机基团可以与重金属离子形成较稳定的离子化合物和螯合物, 伴随着电子的转移和共享, 主要是化学吸附。然而香菇菌糠对混合重金属溶液的吸附机理比较复杂, 其自由能中不仅包括化学作用能, 还包含库伦静电能, 所以对于其吸附机理仍需要进一步深入研究。

参考文献:

- [1] WOOLF A D, GOLDMAN R, BELLINGER D C. Update on the clinical management of childhood lead poisoning [J]. *Pediatric Clinics of North America*, 2007, 54: 271-294.
- [2] ARICA M Y, BAYRAMOGLU G. Cr (VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajorajii*: preparation and kinetic characterization [J]. *Colloids Surfaces*, 2005, 253: 203-211.
- [3] 黄 凯, 张杏锋, 李 丹. 改良剂修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2014, 42(1): 292-296.
- [4] 刘艺芸, 崔 爽, 张倩茹, 等. 可降解氨基酸型螯合剂在重金属污染土壤修复中的应用研究进展[J]. *山东农业科学*, 2015, 47(5): 136-140.
- [5] 赖 颖, 赵锦慧, 杨同文, 等. 发酵性结合酵母菌对重金属吸附能力的研究[J]. *江苏农业科学*, 2014, 42(11): 398-400.
- [6] 孙正国. 龙葵对镉污染土壤的响应及其修复效应研究[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43(10): 397-401.
- [7] 叶雪珠, 赵首萍, 张永志, 等. 浙江省食用菌铅镉重金属污染风险研究[J]. *中国食用菌*, 2013, 32(3): 50-53.
- [8] JI J H, DAI J Z, ZHANG W W, et al. Factors affecting the uptake of lead and copper in five wild mushroom species from Chengdu, China [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2009, 26(9): 1249-1255.
- [9] 徐丽红, 张永志, 王钢军, 等. 浙江省食用菌质量安全现状调查研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(增刊): 679-685.
- [10] ZHANG D, HE H J, LI W, et al. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions by fruiting body waste of fungus *Flammulina velutipes* [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 20: 160-167.
- [11] XU H, CHEN Y X, HUANG H Y, et al. Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using spent agaricus bisporus [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2013, 91: 421-431.
- [12] 陆剑飞. 影响食用菌安全的风险因子分析及对策[J]. *中国食用菌*, 2013, 32(4): 50-52.
- [13] 张俊飏. 中国食用菌产业经济发展研究[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 12-13.
- [14] HAFEZ N, ABDEL-RAZEK A S, HAFEZ M B. Accumulation of some heavy metals on *Aspergillus flavus* [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 68: 19-22.
- [15] GADD G M, WHITE C. Removal of thorium from simulated acid process streams by fungal biomass [J]. *Biotechnology*, 1989, 33: 592-597.
- [16] 顾惕人, 李外郎, 马季铭, 等. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 234-259.
- [17] 罗学刚. 生物质基重金属吸附材料的制备与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 40-66.
- [18] THYAGARAJAN M, THIRUVENKATSVHSRI V, DENIS R C. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by edible mushrooms (*Agaricus bisporus* and *Lentinus edodes*) [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2003, 38(3): 499-514.
- [19] WU Y, ZHOU Z Z, YAN R W, et al. Biosorption of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions using native and microwave treated *Flammulina velutipes* stipe [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(8): 1444-1450.
- [20] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [21] CHENG Q, ZENG G M, TANG L, et al. Cadmium removal from simulated wastewater to biomass byproduct of *Lentinus edodes* [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 99: 7034-7040.
- [22] NUHOGLU Y, MALKOC E, GÜRSER A, et al. The removal of Cu (II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*. *Bioresour [J]*. *Technology*, 2005, 85: 331-333.
- [23] KUMAR K V, PORKODI K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2): 214-226.
- [24] 陈诵英, 孙予罕, 丁云杰, 等. 吸附与催化[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2001: 1-25.

(责任编辑: 张震林)