

黑碳吸附/解吸对微生物降解苯酚的影响

王欧, 沈小凤, 郭艳华, 杨宏沙

(杭州浙江工业大学环境技术有限公司, 浙江 杭州 310005)

摘要: 本文以黑碳为吸附介质, 苯酚为吸附质, 研究了黑碳上吸附的苯酚以及液相中的苯酚对微生物降解的影响。苯酚降解微生物选择假单胞菌, 它能够以苯酚为唯一碳源和能源。通过实验得出, Freundlich 吸附模型能够较好地描述苯酚在黑碳上的吸附; 在实验浓度和时间条件下, 假单胞杆菌降解苯酚呈现零级反应, 在有黑碳的体系中, 苯酚降解速度为 $5.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 在无黑碳的体系中, 苯酚降解速度为 $2.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 黑碳促进了细菌降解苯酚, 加大苯酚的降解速度。实验在有黑碳的体系中可以得出黑碳上苯酚的脱附速率跟不上细菌的降解速率, 当液相中的苯酚降解完成后, 黑碳的苯酚脱附是细菌降解苯酚的限制条件。

关键词: 黑炭; 吸附; 解吸; 微生物; 降解; 苯酚

中图分类号: X75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8719(2012)-03-0038-04

THE EFFECT OF ADSORPTION / DESORPTION ON PHENOL MICROBIAL DEGRADATION

WANG ou, SHEN Xiao-feng, GUO Yan-hua, YANG Hong-sha

(Hangzhou Zhejiang University of Technology Environmental Technology Co. Ltd,
Hangzhou Zhejiang 310005, China)

Abstract: In this paper, black carbon and phenol were used as the adsorption medium and adsorbate, respectively. The effect of phenol on black carbon and phenol in liquid to bacteria degradation was studied. The bacteria capable of using phenol as the sole source of carbon and energy were used in the experiments. The results show that Freundlich adsorption model could describe phenol adsorption on black carbon very well; Under the experimental conditions of time and phenol concentration, zero order reaction can describe phenol degradation by Pseudomonas; in the system with black carbon, the phenol degradation rate is $5.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, however, in the system without black carbon, the phenol degradation rate is $2.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. A plausible explanation for enhanced degradation rate is that black carbon can accelerate bacteria degrading phenol. The experiment shows that in the system with black carbon, the desorption rate of phenol is lower than the degradation rate of bacteria, but when there is no phenol in liquid, phenol desorbed by black carbon is the limited condition to bacteria.

KeyWords: black carbon; adsorption; desorption; bacteria; phenol; degradation

黑碳是土壤和沉积物中埋藏碳的重要组成部分,也是环境中有机污染物和重金属的载体。早在上世纪60年代, Yuen 和 Hilton^[25]就发现甘蔗秸秆

燃烧产生的黑碳是影响土壤中非草隆、利谷隆、五氯酚钠等农药吸附的一个重要因素。根据传统的分配理论 EPT (The equilibrium distribution theory), 难以解释黑碳对有机污染物的超强吸附能

力。

苯酚来源广泛,主要由炼焦,炼油,石油化工,化肥,农药,制造塑料,燃料等过程产生。苯酚在土壤环境中被吸收、积累而造成土壤环境的污染。并且通过所种植的农作物对污染物的吸收所富集,将危害扩大到生物链和实物链中,最终对人类的生存健康和繁衍造成危害。

1 研究方法

1.1 黑碳样品的制备

本研究使用的黑碳前体为松木(*Pinus massoniana* Lamb.)。取液外自然燃烧得到的松木碳化物,洗净表面白灰,将样品置于研钵中研磨均匀,过 100 目筛子。并用超纯水浸润,静置后除去上层漂浮的黑碳,过滤,取滤饼于 85 °C 恒温干燥箱中干燥 48 h。储存在广口瓶中并放于干燥器中备用。

1.2 HPLC 测定

1.2.1 色谱操作条件

色谱柱:Waters PAH 柱(4.6×250 mm);流动相:甲醇:水=60:40,流量:1 m/min;进样量:10 μL;柱温:25±1 °C;吸收波长:272 nm;外标法定量。

1.2.2 预实验

测定微生物在营养培养基的生长曲线、测定微生物 CFU、确定苯酚的投加量、确定吸附平衡时间、进行萃取回收实验。

1.2.3 黑碳样品的表征

对黑碳样品分别进行元素分析,比表面积测定,采用 BET 比表面积仪进行测量。

1.2.4 微生物在磷酸缓冲液中降解曲线的测定

1.2.4 降解/脱附实验

主要进行细菌的扩增以及适应、黑碳的吸附平衡、制备菌悬液、取样和 HPLC 检测苯酚浓度等工作。

2 结果与讨论

2.1 苯酚标准曲线

用苯酚标准品配置系列浓度的标准溶液, HPLC 测定各浓度的色谱峰面积,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。浓度为 0.2~100mg/L 时,标准曲线为 $y=9910x-603.6$,相关系数 R^2 为 0.99,呈现良好的线性关系。

2.2 预实验结果

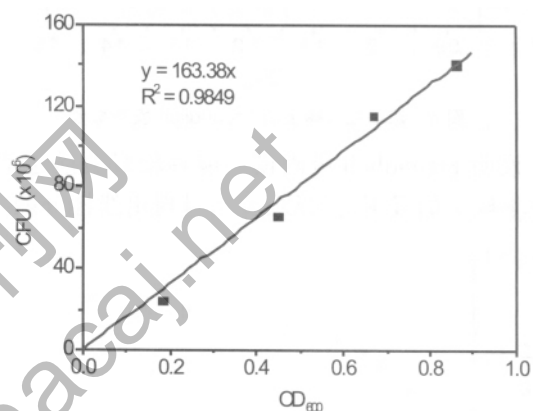


图 2 CFU 对吸光度曲线

实验过程中菌量的控制对于苯酚的降解速率有决定性影响,投加菌量太多或太少都会影响苯酚的降解效率,太少使苯酚利用不完全,太多则会使细菌相互竞争,对苯酚的降解效果不好。通过 CFU 的测定,表明在波长为 600 nm 的条件下,CFU 对吸光度呈线性增加,方程为 $y=163.38x$,相关系数 R^2 为 0.9849。结合实际实验确定菌的接种量为 10^7 CFU/ml。

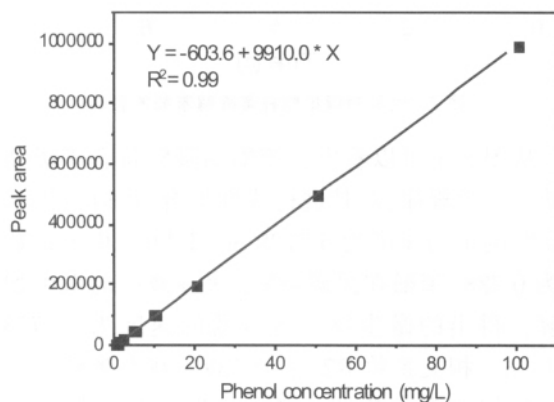


图 1 苯酚的标准回归曲线

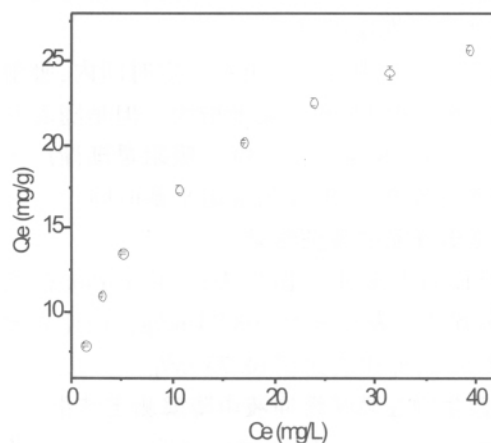


图 3 苯酚在黑碳上的吸附等温线

根据吸附实验数据数据,以溶液中苯酚浓度为横坐标,黑碳吸附苯酚浓度为纵坐标,绘制吸附等温线,并用 Freundlich 吸附模型对实验数据进行拟合。

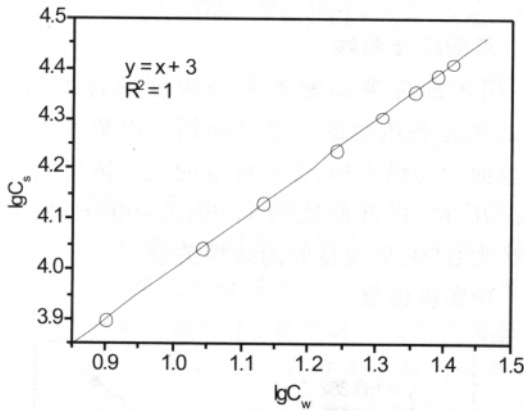


图4 苯酚在黑碳上的 Freundlich 模型拟合

说明 Freundlich 吸附模型能够较好地描述苯酚在黑碳上的吸附等温线,苯酚呈现出线性分配。

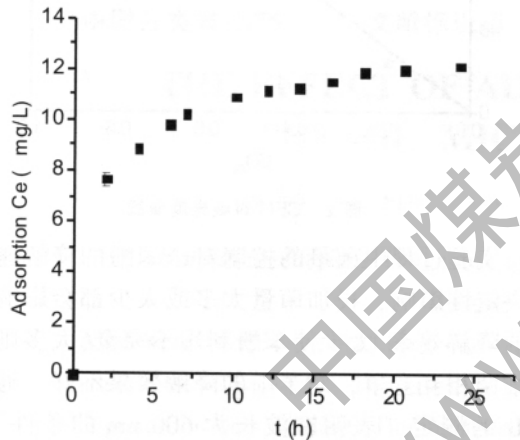


图5 黑碳上苯酚的吸附动力学

吸附量随时间的变化由图中可以看出:苯酚在黑碳上的吸附主要分为2个阶段,首先是快速吸附,然后是慢速吸附。

同时,从图中可以看出在一定时间内,吸附量随着接触时间的延长而逐渐增大,但是随着时间的延长,吸附速度逐渐下降,吸附量渐渐趋于平衡,因此选择24小时作为吸附平衡时间。

2.3 黑碳样品的表征结果

对样品黑碳进行 BET 表征,由 t-Plot 模型可知该黑碳的比表面积为 198.74 m²/g,内比表面为 130.01 m²/g,外比表面积 68.73 m²/g。

2.4 微生物在磷酸缓冲液中降解测定结果

线性拟合,可以得出微生物降解苯酚的速度

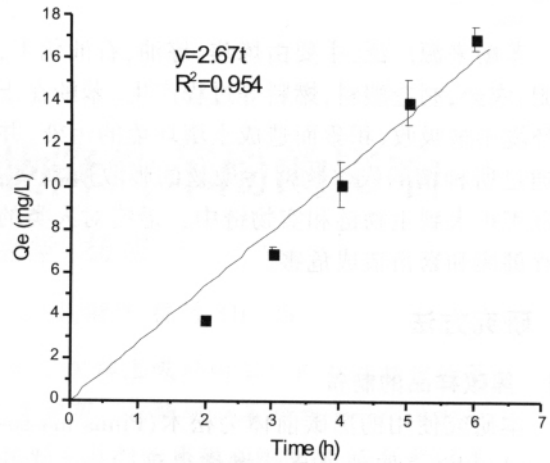


图6 苯酚在磷酸缓冲液中的微生物动力学曲线

为 2.6723 mg·L⁻¹·h⁻¹,相关系数 R² 为 0.9538。

2.5 降解/脱附实验测定结果

由图7可知,液相中的苯酚通过微生物的降解和黑碳的脱附补给,随着时间的推移苯酚浓度总体呈下降趋势,在3h时液相中苯酚浓度基本为0,在0~3h之间苯酚的下降速度基本不变。

固相中的苯酚由于脱附的缘故也呈现下降趋势,黑碳中苯酚的脱附速率在3h后大幅下降,在6h后黑碳中的苯酚量不变。在6h后黑碳上吸附的苯酚,可能是由于溶质和吸附剂之间的化学键引起的特殊点位吸附而引起了不可逆吸附,也有可能是微孔禁锢溶质引起的实际滞后。

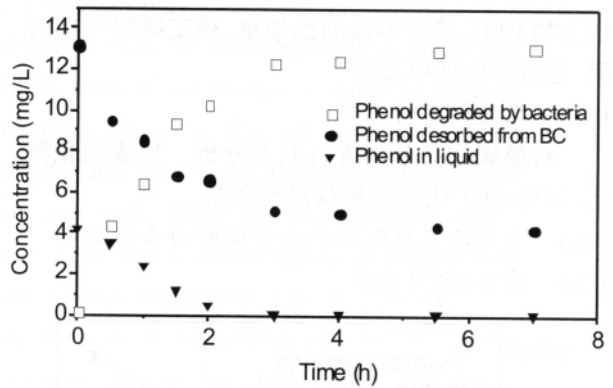


图7 时间对假单胞杆菌降解苯酚的影响

从图8中可以看出,苯酚的降解符合零级动力学动力学规律,对其进行线性拟合,可以得出苯酚降解的平均速度为 5.7708 mg·L⁻¹·h⁻¹,相关系数 R² 为 0.788. 苯酚在黑碳-磷酸缓冲液中的微生物降解,得出的微生物降解苯酚的速度为 2.6723 mg·L⁻¹·h⁻¹,相关系数 R² 为 0.9538. 在有黑碳的情况下降解速率常数较无黑碳情况下的降解速率

大,这说明当苯酚初始总量相同(溶解态加上吸附态)的情况下,黑碳可以促进细菌降解苯酚,从而增大细菌的吸附降解速率。

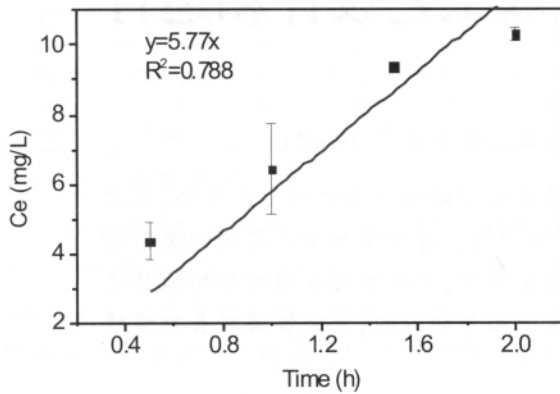


图8 苯酚在黑碳-磷酸缓冲液中的微生物降解曲线

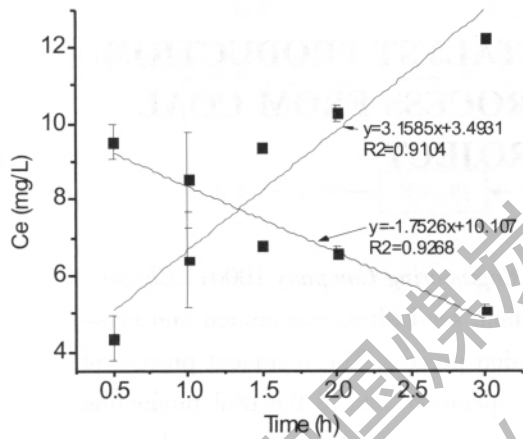


图9 细菌降解和黑碳解吸作用下苯酚浓度随时间的变化曲线

图9以时间为横坐标,以苯酚浓度为纵坐标绘制了细菌降解苯酚和黑碳解吸苯酚的苯酚浓度变化。

3 结论

本文首先是研究了吸附/解吸对微生物降解的影响,通过实验,得到以下结论:

1、Freundlich 吸附模型能够较好地描述苯酚在黑碳上的吸附等温线,苯酚呈现出线性分配。

2、苯酚在黑碳上的吸附分为快速吸附和慢速吸附,两者之间并无明显的界限。

3、在苯酚-磷酸缓冲液-假单胞杆菌体系中,细菌降解平均速度为 $2.6723 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,在黑碳-苯酚-磷酸缓冲液-假单胞杆菌体系中,细菌降解平均速度为 $5.7708 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

4、在起始苯酚总量相同且有黑碳存在的情况下,黑碳能够促进细菌降解苯酚,加快苯酚的降解速率。

5、单位时间由于细菌降解苯酚的量大于黑碳脱附苯酚的量,黑碳脱附苯酚的速度跟不上细菌降解苯酚的速度。当液相中的苯酚被细菌降解完成之后,苯酚从黑碳上的脱附成为了细菌降解苯酚的降解速度。

参考文献

- [1] 何跃, 张甘霖. 城市土壤有机碳和黑碳的含量特征与来源分析[J]. 土壤学报, 2006, 43: 177~182.
- [2] 曹启民, 陈桂珠, 缪绅裕. 多环芳烃的分布特征及其与有机碳和黑碳的相关性研究——以汕头国际湿地示范区三种红树林湿地表层沉积物为例[J]. 环境科学学报, 2009, 29: 861~868.
- [3] 贺延龄, 陈爱侠. 《环境微生物学》[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001, 161~162.
- [4] 孙福来. 微生物降解土壤有机污染物的研究进展[J]. 农业环境与发展, 2002, 19: 29~31.
- [5] 周尊隆, 吴文玲, 李阳, 等. 3种多环芳烃在木炭上的吸附/解吸行为[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 813~819.