

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.15.010

耐镉菌株对鸢尾吸附水中 Cd^{2+} 的影响

杨 晶^{1,2,3}, 孟晓庆⁴, 张福帅⁴

(1. 河北工程大学 河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心, 河北 邯郸 056038; 2. 河北工程大学 邯郸市水利用技术重点实验室, 河北 邯郸 056038; 3. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 4. 中国水利水电第十一工程局有限公司, 河南 郑州 450000)

摘 要: 为了研究耐镉菌株对鸢尾吸附水中 Cd^{2+} 的影响,选取从 Cd^{2+} 污染土壤中分离、筛选出的耐镉菌株,进行水培实验。在 Cd^{2+} 浓度分别为 0、50、100、200 mg/L 条件下,考察对照组、鸢尾、鸢尾+耐镉菌株、处理后鸢尾、处理后鸢尾+耐镉菌株对 Cd^{2+} 的吸附效果。结果表明,耐镉菌株能够促进鸢尾对 Cd^{2+} 的吸收,当 Cd^{2+} 浓度为 50 mg/L 时,鸢尾+耐镉菌株对 Cd^{2+} 的吸附率最高,为 91.00%;添加耐镉菌株后,准二级动力学方程相关系数(R^2)均大于 0.99,增加了细胞壁中蛋白质 C—H 键和 N—H 键的伸缩以及碳水化合物中结合水的 O—H 伸展振动等,提高了鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附效果。

关键词: 耐镉菌株; 鸢尾; Cd^{2+} ; 吸附动力学; 红外光谱分析

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)15-0057-06

Effect of Cadmium Resistant Strains on Cadmium Ion Adsorption in Water by Iris

YANG Jing^{1,2,3}, MENG Xiao-qing⁴, ZHANG Fu-shuai⁴

(1. Hebei Technology Innovation Center for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Handan Key Laboratory of Water Utilization Technology, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 4. Sinohydro Bureau 11 Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Cadmium resistant strains were isolated from cadmium ion contaminated soil and cultured by hydroponic experiment to investigate their effect on cadmium ion adsorption in water by iris. Effects of different concentrations of cadmium ion (0 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L and 200 mg/L) on cadmium ion adsorption performance of control group, iris, iris with cadmium resistant strains, pretreated iris and pretreated iris with cadmium resistant strains. The cadmium resistant strains could promote the adsorption of Cd^{2+} by iris. When Cd^{2+} concentration was 50 mg/L, iris with cadmium resistant strains had the highest adsorption efficiency, which was 91.00%. After adding cadmium resistant strains,

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110-002); 河北省重点研发计划项目(18273806D); 河北省教育厅课题(QN2016259)

通信作者: 孟晓庆 E-mail: 763193951@qq.com

correlation coefficient R^2 of quasi-second-order kinetic equation was higher than 0.99. Adding cadmium resistant strains increased the stretching of C—H bond and N—H bond of proteins in the cell wall and O—H vibration of bound water in carbohydrates, so that iris could adsorb Cd^{2+} more efficiently.

Key words: cadmium resistant strains; iris; Cd^{2+} ; adsorption kinetics; infrared spectra analysis

中国重工业持续发展的同时,也带来了越来越严重的生态环境重金属污染问题。某些重金属对生态系统、人类健康产生了严重威胁^[1],因此越来越多的环境保护者高度关注对重金属废水的处理。目前,分布于植物界45个科^[2]的400余种超积累植物已被发现能够处理重金属污染。当前研究植物修复重金属污染土壤的很多^[3],然而对于水体的修复却还较少,植物吸附和累积重金属的能力及其在污(废)水处理中的利用逐渐被人们重视。王敏等^[4]研究发现,鸢尾及一系列水生植物对重金属具有超积累特性,鸢尾已成为水体 Cd^{2+} 污染修复的一种具有自主知识产权的新材料。近年来,生物修复领域的研究重点已转移到如何提高植株对重金属的修复效率,加入特定的微生物是一种较为有效的方法。因此,在鸢尾处理含 Cd^{2+} 水体的过程中加入耐镉菌株,以提高鸢尾修复受污染水体的效果。

1 材料与方法

1.1 耐镉菌株的筛选和保存

用平板法对耐镉菌株进行分离。量取 Cd^{2+} 污染区土样10 g,在无菌环境下,将其放入90 mL经过灭菌的液态牛肉膏蛋白胨锥形瓶中,瓶中含有适量玻璃珠。采用摇床(150 r/min)进行振荡,温度为37℃,振荡时间为12 h。在不同琼脂培养皿上进行涂布,每一组均设置4个重复,将培养皿置于28℃生化培养箱中倒置培养24 h。再将培养皿上的菌株进行划线接种(培养基浓度为100、200 mg/L),划线后倒置,放入生化培养箱中培养24 h,观察耐镉菌株的生长情况。将得到的菌株再进行纯化,纯化后的耐镉菌株倾斜置于4℃冰箱中备用。

1.2 实验方法

水培实验用水取自河北工程大学能环学院实验室。以水生鸢尾为实验材料,植物幼苗选自河北省石家庄市某花卉公司,实验之前对植物进行为期1周的培养,恢复其根系。实验设置了1个对照组和4个实验组,实验组包括鸢尾、鸢尾+耐镉菌株、处理过的鸢尾、处理过的鸢尾+耐镉菌株, Cd^{2+} 浓度

分别为0、50、100、200 mg/L,每组实验重复3次,结果取平均值。采用1 L容器进行水培实验,人为添加 Cd^{2+} 模拟被污染的水体,耐镉菌株的投加量为3 g/L,实验地点光照充足,一段时间后用去离子水补充实验蒸发的水分。实验进行12 d,每3 d采样1次,分析水生植物对水体中 Cd^{2+} 的吸附效果。

处理鸢尾的方法:将鸢尾植株杀青并恒温烘干,放入氢氧化钠溶液中浸泡24 h,冲洗后烘干备用。

1.3 分析项目及方法

植物样品:将鸢尾植株整体取出,用去离子水反复冲洗,分别放置在不同容器中沥干水分,把鸢尾杀青烘干,采用酸消解法对其进行消解,并用0.45 μm滤膜过滤后备用。

液体样品:每次采集一定量的实验溶液,用0.45 μm滤膜过滤,放在提前清洗好的容器内,并贴好标签,检测相关指标。

采用原子荧光分光光度计法测定 Cd^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附效果

表1为不同条件下鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附率。可以看出,在只有鸢尾存在的条件下,当 Cd^{2+} 的浓度为50 mg/L时,鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附效果最佳,吸附率为73.60%;经过处理的鸢尾,对 Cd^{2+} 的吸附率随着 Cd^{2+} 浓度的增加先增大后减小,当 Cd^{2+} 浓度达到100 mg/L时,吸附率最大,为84.35%。在NaOH的碱性作用下,经过处理的鸢尾增加了对 Cd^{2+} 的附着位点,因而比普通鸢尾处理 Cd^{2+} 的效果好。向鸢尾中加入耐镉菌株后,鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附效果明显提高,但与不加耐镉菌株的吸附规律相似,仍是吸附率在 Cd^{2+} 浓度为50 mg/L时最大,达到了91.00%,继续增加 Cd^{2+} 浓度,吸附率会逐渐下降。向处理过的鸢尾中加入耐镉菌株后,吸附率均比不加菌时有所增大,当 Cd^{2+} 浓度为100 mg/L时,吸附率最大,为89.74%。由此可知,鸢尾对于 Cd^{2+} 的吸附效果很好,是修复 Cd^{2+} 污染水体很好的材料;经过碱处理的鸢尾对 Cd^{2+} 浓度较高的溶液处理效果好,在

Cd²⁺ 浓度为 100 mg/L 时对 Cd²⁺ 的吸附率最佳为 84.35%;添加耐镉菌株后,可明显促进鸢尾对 Cd²⁺ 的吸附,在 Cd²⁺ 浓度为 50 mg/L 时,吸附率较未添加耐镉菌株增加了 17.40%;在 Cd²⁺ 浓度为 100 mg/L 时,经过处理的鸢尾+耐镉菌株吸附率较经过处理的鸢尾吸附率增加了 5.39%。

表 1 不同条件下鸢尾对 Cd²⁺ 的吸附率

Tab.1 Adsorption rate of Cd²⁺ by iris under different conditions

Cd ²⁺ 浓度/ (mg · L ⁻¹)	对 Cd ²⁺ 的吸附率/%			
	鸢尾	鸢尾 + 耐镉菌株	经过处理的鸢尾	经过处理的鸢尾 + 耐镉菌株
50	73.60	91.00	74.24	80.02
100	65.66	73.86	84.35	89.74
200	49.92	54.08	44.72	50.24

2.2 Cd²⁺ 吸附动力学

图 1 为不同条件下鸢尾吸附 Cd²⁺ 的内扩散曲线,表 2 为鸢尾吸附 Cd²⁺ 的内扩散参数。在不同条件下,只有对照组(Cd²⁺ 浓度为 0)中,鸢尾对 Cd²⁺ 的吸附过程是通过原点的线性相关关系,其他 Cd²⁺ 浓度下,整个过程呈现多阶段线性关系,存在两个不同的线性阶段,且由表 2 可以看出,在上述实验条件

表 2 鸢尾吸附 Cd²⁺ 的内扩散参数

Tab.2 Internal diffusion parameters of Cd²⁺ adsorption by iris

Cd ²⁺ 浓度/ (mg · L ⁻¹)	内扩散方程参数							
	鸢尾		鸢尾 + 耐镉菌株		经过处理的鸢尾		经过处理的鸢尾 + 耐镉菌株	
	K _p /(mg · g ⁻¹ · min ^{-0.5})	R ²	K _p /(mg · g ⁻¹ · min ^{-0.5})	R ²	K _p /(mg · g ⁻¹ · min ^{-0.5})	R ²	K _p /(mg · g ⁻¹ · min ^{-0.5})	R ²
50	2.737 0	0.855 3	10.919 6	0.887 9	8.710 5	0.952 3	9.801 1	0.906 0
100	7.052 6	0.880 4	7.888 3	0.617 6	10.911 2	0.952 8	11.536 6	0.963 9
200	5.073 0	0.914 5	6.534 7	0.427 9	5.229 6	0.970 4	5.718 9	0.980 5

注: K_p 为内扩散速率常数;R² 为内扩散相关系数。

准二级动力学方程可以用来描述吸附过程^[5], 本研究中采用该方程来分析鸢尾吸附 Cd²⁺ 的机理。图 2 为不同条件下鸢尾吸附 Cd²⁺ 的准二级动力学拟合曲线,其相关系数见表 3,吸附过程的准二级动力学相关系数(R²)全部大于 0.99,都比内扩散相关系数要高。由图 2 可以看出,模型拟合的线性相关性很好,鸢尾对 Cd²⁺ 的吸附过程非常符合准二级动力学方程。而且,由方程计算出的 Cd²⁺ 平衡吸附量与实验值十分相近,可见准二级动力学方程能够很好地反映鸢尾吸附 Cd²⁺ 的动力学过程,此吸附过程

下内扩散相关系数均小于 0.99,这就说明了鸢尾吸附 Cd²⁺ 的动力学过程不只是由内扩散单一控制。

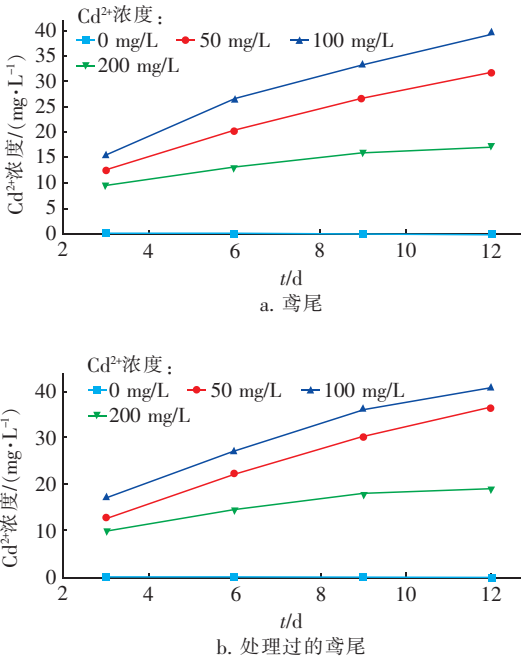
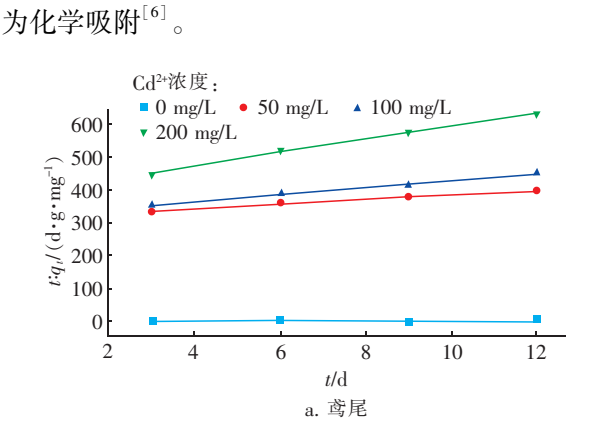
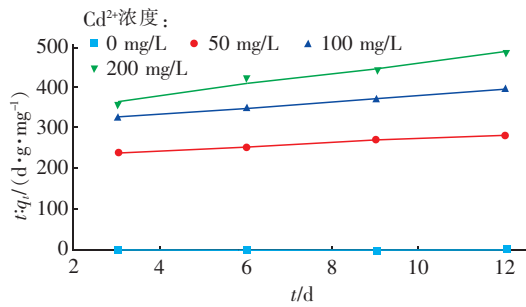
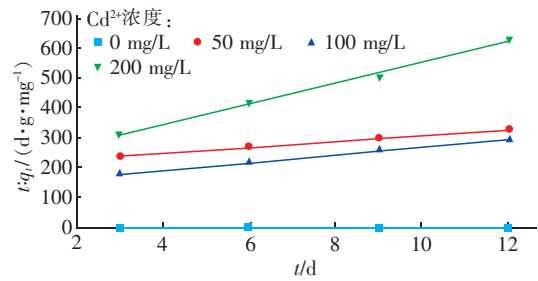


图 1 不同条件下鸢尾吸附 Cd²⁺ 的内扩散曲线
Fig.1 Internal diffusion curve of Cd²⁺ adsorption by iris under different conditions

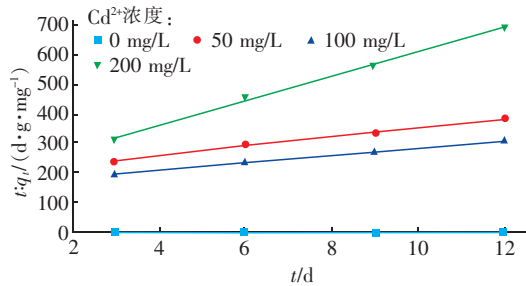




b. 鸢尾+耐镉菌株



d. 处理过的鸢尾+耐镉菌株



c. 处理过的鸢尾

图 2 不同条件下鸢尾吸附 Cd^{2+} 的准二级动力学拟合曲线Fig. 2 Quasi-second-order kinetic fitting curve of Cd^{2+} adsorption by iris under different conditions

从表 3 可知,在只有鸢尾的条件下,随着 Cd^{2+} 浓度的增加,相对平衡吸附量(平衡吸附量与 Cd^{2+} 初始浓度的比值)和准二级动力学反应速率常数在 Cd^{2+} 浓度为 50 mg/L 时最大,继续增大 Cd^{2+} 浓度时相对平衡吸附量和反应速率常数均出现递减趋势。

表 3 鸢尾吸附 Cd^{2+} 的准二级动力学常数Tab. 3 Quasi-second-order kinetic constants of Cd^{2+} adsorption by iris

项 目	Cd^{2+} 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Q_e / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	K / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Q / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R^2
鸢尾	50	36.80	0.018 2	34.53	0.991 7
	100	65.66	0.010 6	67.58	0.990 8
	200	74.08	0.001 9	74.42	0.991 2
鸢尾 + 耐镉菌株	50	45.50	0.054 0	43.20	0.996 8
	100	73.86	0.031 0	74.43	0.998 5
	200	99.84	0.002 2	91.83	0.994 5
处理过的 鸢尾	50	37.12	0.003 2	38.00	0.991 1
	100	84.35	0.004 8	85.62	0.996 3
	200	89.44	0.001 8	93.68	0.994 1
处理过的鸢 尾 + 耐镉菌株	50	39.01	0.002 8	38.48	0.997 3
	100	89.74	0.005 4	88.12	0.990 6
	200	100.48	0.001 7	104.64	0.993 9

注: Q_e 为吸附平衡时植物对重金属的吸附量; K 为准二级动力学反应速率常数。

在鸢尾中加入耐镉菌株后,能够明显看出相对平衡吸附量和反应速率常数均有所增大。在鸢尾经过处理的实验组中,当 Cd^{2+} 浓度达到 100 mg/L 时,鸢尾对 Cd^{2+} 的相对平衡吸附量和反应速率常数达到最大值,可见鸢尾经过处理后增加了其与 Cd^{2+} 的接触位点数量,更易于 Cd^{2+} 的附着。向经过处理的鸢尾中添加耐镉菌株,相对平衡吸附量和反应速率常数与未添加耐镉菌株相比变化不大。说明添加耐镉菌株和处理后的鸢尾可以增加 Cd^{2+} 与鸢尾吸附位点附着的几率,鸢尾对 Cd^{2+} 的相对平衡吸附量和吸附速率会增大,同时耐镉菌株分泌的物质也可以

促进鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附。

2.3 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

天然存在的生物质原材料内含有多种官能团,如羟基、氨基、羧基等,上述官能团在改性及吸附过程中与其作用对象产生离子交换、表面吸附、表面微沉淀等一系列作用,对材料的改性和吸附性能有重要影响。因为每种官能团有其固定的红外吸收波长,所以能够通过傅里叶红外光谱仪测定不同处理条件下植物的红外吸收波长,进而快速分析出样品表面有机官能团的种类。

近年来,人们在确定吸附重金属的官能团特征

时,较多地应用傅里叶红外分析技术。鸢尾的 FTIR 光谱图如图 3 所示。可以看出,单一鸢尾条件下,3 406.8 cm^{-1} 处的吸收峰为氨基,2 919.5 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基,羧基的吸收峰处于 1 735.6 ~ 1 333.6 cm^{-1} ,975 ~ 780 cm^{-1} 处为吸收峰发生变形的振动碳氢键,上述官能团均对 Cd^{2+} 有特别好的吸附效果。可见,本实验选用的鸢尾对水体中的 Cd^{2+} 有很好的吸附效果^[7]。

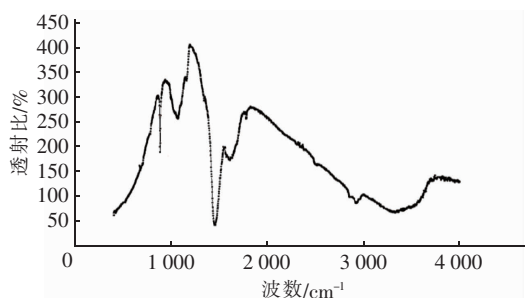


图 3 鸢尾的 FTIR 光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of iris

图 4 为处理后鸢尾的 FTIR 光谱图。可知,鸢尾经过处理之后,在 3 398 cm^{-1} 处存在的酚羟基、2 919.5 cm^{-1} 处的羟基吸收峰增强幅度最大,这是因为鸢尾经过处理后,植株上的一些半纤维素及木质素被去除,进而纤维素含量大幅增大,从而增加了羟基数量;同时,吸附重金属离子的碳碳三键(吸收峰位于 2 142 cm^{-1})以及不饱和醛的羰基(波数为 1 706 cm^{-1})增多。可见,鸢尾经过处理之后,会对 Cd^{2+} 产生更好的吸附效果^[8]。

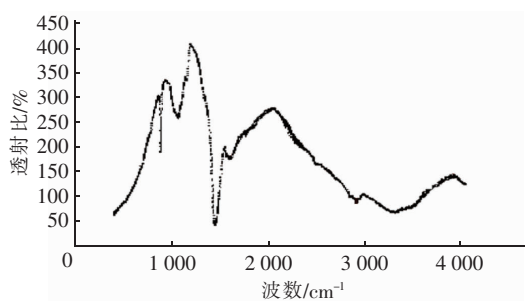


图 4 处理后鸢尾的 FTIR 光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of pretreated iris

图 5 为向鸢尾中加入耐镉菌株后的 FTIR 光谱图。可以看出,加入耐镉菌株培养一段时间后,在原有基团基础上,增加了新的官能团(3 287 ~ 3 338 cm^{-1}),可认定为细胞壁上蛋白质的 C—H 键、N—H 键的伸缩以及碳水化合物内部结合水 O—H 键的伸

展振动;增加的 1 236 cm^{-1} 处的峰为 P—O 和 C—S 的伸缩振动及 C—O 与 O—H 的叠加吸收峰;999 ~ 1 101 cm^{-1} 处存在多处基团和振动吸收带,比如 $-\text{PO}_4^{3-}$ 、胺基中 C—N 键的伸缩振动和糖环的振动吸收带;在 550 cm^{-1} 左右处是 M—O 和 O—M—O (M 为金属离子)振动吸收峰^[9]。添加了耐镉菌株后,不仅官能团的强度有所提高,而且增加了许多能促进镉吸附的官能团。由此说明,添加耐镉菌株可以使鸢尾更为高效地吸附镉。

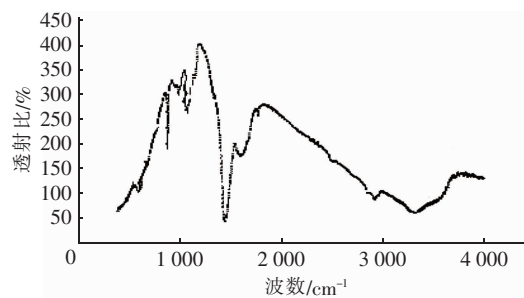


图 5 鸢尾 + 耐镉菌株的 FTIR 光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of iris with cadmium resistant strains

3 结论

① 鸢尾可以高效吸附 Cd^{2+} , 当 Cd^{2+} 浓度为 50 mg/L 时,吸附率最高,为 73.60%;添加耐镉菌株以后,鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附效果明显增强,吸附率达到 91.00%;鸢尾经过处理后,提升了对 Cd^{2+} 的耐受性,当 Cd^{2+} 浓度为 100 mg/L 时,吸附率为 84.35%;向处理过的鸢尾中添加耐镉菌株可以提高吸附率,在 Cd^{2+} 浓度为 100 mg/L 时较未添加耐镉菌株增加了 5.39%。

② 吸附动力学分析结果表明,在吸附过程中内扩散并不是唯一的限制条件,而是由膜扩散和粒子内扩散共同控制。鸢尾吸附 Cd^{2+} 的准二级动力学方程的相关系数(R^2)均大于 0.99, Cd^{2+} 平衡吸附量与实验值相差很小,说明准二级动力学方程可以较好地描述鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附过程。

③ 鸢尾含有丰富的有机官能团,如羟基、羧基、酚类、羰基、醛基等,因此是去除水体中重金属很好的材料;经过处理后的鸢尾,其纤维素含量大幅升高,增强了基团的弯曲振动吸收峰,从而提高了鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附效果;加入耐镉菌株后,增加了细胞壁中蛋白质 C—H 键和 N—H 键的伸缩、碳水化合物中结合水 O—H 的伸展振动,以及糖环的振动吸收带,从而促进了鸢尾对 Cd^{2+} 的吸附。

参考文献:

- [1] 毛亮,靳治国,高扬,等. 微生物对龙葵的生理活性和吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报,2011,30(1):29-36.
MAO Liang, JIN Zhiguo, GAO Yang, *et al.* Effects of microorganism on physiological activity of solanum nigrum and absorption of heavy metals[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(1): 29-36 (in Chinese).
- [2] SEREGIN I V, KOZHEVNIKOVA A, ZHUKOVSKAYA N V, *et al.* Cadmium tolerance and accumulation in *Excluder Thlaspi arvense*, and various accessions of hyperaccumulator *Nocca caerulescens* [J]. Russian Journal of Plant Physiology, 2015, 62(6): 837-846.
- [3] XIAO X, LUO S L, ZENG G M, *et al.* Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6): 1668-1674.
- [4] 王敏,唐景春,王斐. 常见水生植物对富营养化和重金属复合污染水体的修复效果研究[J]. 水资源与水工程学报, 2013, 24(2): 50-56.
WANG Min, TANG Jingchun, WANG Fei. Remediation effect of common aquatic plants on the combined water pollution of eutrophication and heavy metals[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2013, 24(2): 50-56 (in Chinese).
- [5] CHANEY R L, ANGLE J S, BROADHURST C L, *et al.* Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies [J]. Journal of Environmental Quality, 2007, 36(5): 1429-1443.
- [6] TANG S H, GAO C C, LI T X. Oscillation theorems for second-order quasi-linear delay dynamic equations [J]. The Bulletin of the Malaysian Mathematical Society Series 2, 2013. DOI:10.1063/1.4820010.
- [7] SUN L N, ZHANG Y F, HE L Y, *et al.* Genetic diversity and characterization of heavy metal-resistant-endophytic bacteria from two copper-tolerant plant species on copper mine wasteland [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(2): 501-509.
- [8] RAJKUMAR M, FREITAS H. Effects of inoculation of plant-growth promoting bacteria on Ni uptake by Indian mustard [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3491-3498.
- [9] RAJKUMAR M, PRASAD M N V, FREITAS H, *et al.* Biotechnological applications of serpentine soil bacteria for phytoremediation of trace metals [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2009, 29(2): 120-130.

作者简介:杨晶(1982-),女,河北邯郸人,硕士,副教授,主要研究方向为重金属废水处理理论与技术、流域水污染控制与生态修复。

E-mail:360084863@qq.com

收稿日期:2019-10-20

修回日期:2020-02-26

(编辑:任莹莹)

强化水资源监管,

落实最严格水资源管理制度