

聚羟基丁酸酯(PHB)对水中微量多环芳烃的仿生吸附*

杨清玉 易欣怡 于旭彪 关清卿 任源 胡芸 冯春华 韦朝海**

(华南理工大学环境科学与工程学院,工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室,
污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室,广州,510006)

摘要 基于生物体组织可对水体中低浓度有机污染物的高倍富集现象,以一种微生物细胞内广泛合成的聚羟基丁酸酯(PHB)为吸附剂,对水溶液中微量的多环芳烃(PAHs)进行仿生吸附研究.实验选取萘、菲和芘为模型污染物,考察了温度、时间、溶液pH和吸附剂用量等因素对吸附效果的影响,并分别以经典的吸附动力学模型、等温吸附模型和吸附热力学模型对吸附过程的机理进行了分析.结果表明,PHB对微量的萘($<1500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、菲($<1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和芘($<130 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)具有较高的吸附速率,分别在60、120、80 min即可基本达到平衡,吸附动力学符合拟二级动力学模型;3种多环芳烃的等温吸附曲线用Henry、Langmuir和Freundlich方程进行拟合,线性关系良好,反映出PHB仿生吸附剂与PAHs之间存在着“吸溶”作用而非通常的位点吸附;考察分配系数 K_d 与 K_{ow} 、温度的关系,发现 K_d 与 K_{ow} 呈正相关,与温度呈负相关;低温有利于吸附,PHB对菲和芘的吸附为自发过程,而对萘的吸附为非自发过程.上述仿生吸附原理的阐明对微污染水处理技术的研究具有重要指导作用.

关键词 聚羟基丁酸酯,仿生吸附,多环芳烃,固液分配.

多环芳烃(PAHs)是水环境中一种普遍存在的持久性有机污染物,在工业废水^[1]、城市污水^[2]和地表水^[3]中都能检测到它的存在.部分PAHs组分能够和生物体的DNA反应^[4],具有强的“三致”效应,美国环保署(US EPA)的优先控制污染物中多环芳烃类有16种^[5].PAHs虽然分布广泛但在水体中含量通常很低,Chen B L等^[6]对杭州地表水中10种多环芳烃的含量进行分析,结果显示,钱塘江、杭州湾、内陆河和西湖的多环芳烃的平均浓度分别为5.538、3.515、3.042和2.748 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,总浓度均不超过10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.本课题组^[7-9]对焦化废水中的PAHs做了定性和定量分析,发现焦化废水中的PAHs种类有58种,选定18种进行定量分析,A、B两焦化厂废水中的浓度分别为0.45—64.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.48—32.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,主要以三环和四环的为主,B焦化厂经生物处理后PAHs降至0.05—3.36 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

由于PAHs的水溶性低,用常规的物理化学方法(如混凝、沉淀、过滤等)很难去除^[10].微生物虽然具有降解PAHs的能力^[11],但生物降解周期长,且PAHs具有一定的生物毒性,难以被微生物利用.高级氧化技术分解PAHs具有反应快速的优点^[12-13],但在处理大量工业废水时,低浓度的PAHs使高级氧化法动力学受限,成本偏高.吸附法是一种去除水体中低浓度PAHs的有效方法,吸附法的关键是选择有效的吸附剂.

疏水性有机物通常容易在生物体内富集,但生物体的各个组织器官对有机物的富集能力有一定差异,研究表明,鱼的脑组织(主要由脂类构成)对有机氯农药的富集能力要高于其它组织器官(肾脏、胰腺、脾脏、心脏等),同时,鱼的肌肉组织对有机氯农药的富集能力与脂类物质的含量呈正相关关系^[14].由此可见,生物体的脂类物质对疏水性有机物有较强的富集能力.PAHs本身水溶性低,正辛醇-水分配系数高,因此容易在生物体的脂肪层内富集,有报道称鱼类对PAHs的生物富集系数可高达1000^[15].如果能寻找一种和生物体脂类物质具有相似结构的吸附剂,就能以一种“仿生吸附”的形式将有机物从水中分离出来,进而可以将水中微量的PAHs有效去除.

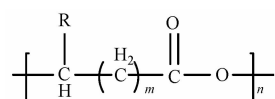
聚羟基脂肪酸酯(Polyhydroxyalkanoates, PHAs)是微生物在营养不均衡的条件下产生的可降解性聚

2012年2月20日收稿.

* 国家自然科学基金重点项目(21037001);国家自然科学基金项目(20977035);“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2008BAC32B06-1);国家高技术研究发展计划项目(2009AA06Z319)资助.

** 通讯联系人, Tel: 020-39380502; E-mail: cechwei@scut.edu.cn

酯,和废水生物处理过程密切相关,半数以上的活性污泥微生物都可以积累 PHAs,通过改进废水处理工艺或条件可实现 PHAs 在活性污泥系统中的超量积累^[16],例如从剩余污泥中直接提取出的 PHAs 约占污泥干重的 1%,经过一定条件的驯化培养,PHAs 在污泥干重中的比例可提高至 12.32%^[17],然而,PHAs 在活性污泥系统中对有机物的作用却少见报道.同时,通过研究 PHAs 的结构发现,它具有与生物体脂类物质相似的酯基、羟基等官能团,因此,对水中疏水性有机物的仿生吸附去除具有潜在的应用价值.聚羟基脂肪酸酯的结构如下所示(当 $m = 1, R = \text{CH}_3$ 时,为聚羟基丁酸酯,PHB):



此外,对于吸附饱和的 PHAs 和疏水性有机物可利用其它生物或化学催化等途径使污染物降解、解毒,以达到无害化的目的.聚羟基丁酸酯(PHB)是研究最为广泛的 PHAs 的代表,张小璇等^[18]利用 PHB 制成吸附剂应用于水处理领域并提出了仿生吸附剂的概念,依靠 PHB 的亲脂性吸附富集有机氯化物,取得了很好的效果.

本研究为考察活性污泥系统中广泛存在的 PHAs 对水中微量 PAHs 可能的吸附作用,以 PHB 作为仿生吸附剂,做扫描电镜和红外光谱的测试说明其性质,选择两环、三环和四环 PAHs——萘、菲和芘为模型污染物,采用等温吸附、动态吸附的实验方法对 PHB 吸附萘、菲和芘的特性进行研究,并考察温度、时间、溶液 pH、吸附剂用量等因素对吸附的影响,以此来阐明 PHAs 在活性污泥系统中对有机物存在着吸附作用,同时为开发 PHAs 系列仿生吸附材料提供基础数据和理论参考.

1 材料与方 法

1.1 实验材料与表征

实验所用的聚羟基丁酸酯购自天津北方食品有限公司(工业级),熔点 172 °C,使用前,对 PHB 进行筛分,实验选用 20—80 目粒径的 PHB 颗粒.萘购自 Aldrich Chemical Co. 公司,纯度 > 98%;菲购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,纯度 ≥ 99.5%;芘购自 Alfa Aesar 公司,纯度 ≥ 99%. 实验用甲醇为色谱纯,叠氮化钠、氯化钙均为分析纯,实验用水为去离子水.

采用自动物理吸附分析仪(ASAP 2020M 型)分析确定 PHB 的 BET 比表面积,分析气体为氮气,温度为 77 K.傅立叶红外光谱(FTIR)分析采用溴化钾粉末压片法,在 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪上进行,PHB 和溴化钾的质量比约为 1:50,测试范围为 4000—400 cm^{-1} .扫描电镜(SEM)通过 JSM-6330F 型场发射扫描电镜获得,将 PHB 用双面胶均匀地粘在样品台上,喷金干燥,观察其形态.

1.2 吸附实验

储备液配制:首先准确称量一定量的 PAHs 溶于甲醇中,配置浓度为 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAHs-甲醇母液,然后取一定量的母液用背景溶液稀释到所需浓度(实验中所用萘、菲和芘的浓度范围均小于其溶解度),其中,控制甲醇的体积不超过总体积的 2%,以防止甲醇对吸附过程产生影响^[19].背景溶液是将一定量的 CaCl_2 和 NaN_3 溶于去离子水中,使 CaCl_2 的浓度为 0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以保持一定的离子强度, NaN_3 的浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以抑制微生物的降解^[20].

动态吸附实验:向一系列 50 mL 具塞玻璃锥形瓶中分别加入 20 mL 一定浓度的 PAHs 溶液,再分别加入准确称量的一定量的 PHB,置于 298 K,170 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中避光振荡,间隔一定的时间取锥形瓶倾溶液至 5 mL 具塞玻璃离心管,以 4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,吸取上清液至荧光光谱仪测定 PAHs 的浓度.做空白和 2 个平行,空白为不加吸附剂.

平衡吸附实验:分别在 298、308、318 K 温度条件下,向一系列 50 mL 具塞玻璃锥形瓶中加入 20 mL 不同浓度的 PAHs 溶液,再加入准确称量的 PHB 粉末,使吸附平衡时 PAHs 的去除率达 30%—90%,置于 170 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中避光振荡至吸附平衡(平衡时间由动态吸附实验确定),取样至 5 mL 具塞玻璃离心管,以 4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,吸取上清液至荧光光谱仪测定 PAHs 的浓度.

吸附剂用量的影响:分别称取一系列不同质量的 PHB 加入一定浓度的 PAHs 溶液中,在 298 K,

170 r·min⁻¹ 条件下避光振荡至吸附平衡,离心取样,取上清液分析浓度,考察 PHB 用量对吸附量和去除率的影响.

溶液 pH 的影响:对一定浓度的 PAHs 溶液分别用 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH 值,称取一定量的 PHB 加入 20 mL 不同 pH 值的 PAHs 溶液中,在 298 K,170 r·min⁻¹ 条件下避光振荡至吸附平衡,离心取样,取上清液分析浓度.

1.3 检测方法

水溶液中萘、菲、芘的浓度均采用荧光光谱仪(F-7000 型,日本 Hitachi 公司)测定,激发/发射波长分别为 272/330 nm、250/370 nm、333/390 nm,激发/发射狭缝分别为 5/5 nm、5/5 nm、10/10 nm,标准曲线的线性相关系数 R^2 均大于 0.99. 固相上有机物吸附量和去除率采用吸附前后液相中有机物浓度计算得到:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2)$$

其中, q_t 为 t 时刻固相的吸附量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); R 为去除率(%); C_0 为溶液的初始浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); C_t 为 t 时刻溶液中有有机物的浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(mL); m 为投加的吸附剂的量(mg); 达到吸附平衡时, C_t 和 q_t 分别表示为 C_e 和 q_e .

实验中所接触的容器均为玻璃制品,以防止容器的吸附作用. 吸附实验均在避光条件下进行,以防止光解作用. 预实验表明,24 h 萘、菲、芘的损失率分别为 7.8%、2.5%、6.0%,可忽略.

2 结果与讨论

2.1 PHB 的表征

图 1 为 PHB 的红外光谱图,从图 1 可以看出,最强的吸收峰为 1724 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动峰,2871、2981 cm⁻¹ 和 2930 cm⁻¹ 分别是甲基和亚甲基的伸缩振动峰,1383 cm⁻¹ 和 1457 cm⁻¹ 分别是甲基和亚甲基的弯曲振动峰,C—O—C 的伸缩振动峰位于 1182 cm⁻¹ 处^[21],PHB 谱图与结构相一致. 实验所用 PHB 的比表面积经测试为 1.36 m²·g⁻¹,说明其比表面积较小;扫描电镜(图 2)照片显示 PHB 基本呈球形接枝状,表面光滑,没有明显的孔结构,这是导致其比表面积较小的主要原因.

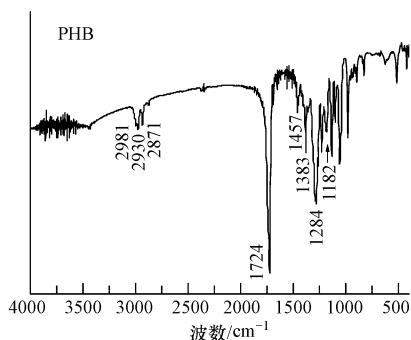


图 1 PHB 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra for PHB

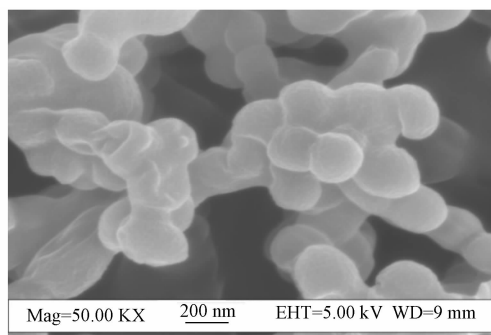


图 2 PHB 的扫描电镜

Fig. 2 SEM image of PHB

2.2 动态吸附

动态吸附实验描述了吸附完成所需的时间和吸附反应的速率,了解吸附反应的动态可以为吸附反应的工程设计提供依据^[4]. 图 3 给出了 PHB 对不同初始浓度的萘、菲、芘吸附量随时间变化的动力学曲线. 可以看出,当溶液初始浓度增加时,吸附量也相应提高,吸附开始均是一个快速过程,吸附进行 5 min 时,萘、菲、芘的吸附量分别达到总吸附量的 73.6%—76.6%、56.8%—61.5%、40.4%—56.6%,随着时

间的延长,吸附速率逐渐降低,PHB对萘、菲、芘的吸附可分别在60、120、80 min基本达到平衡,为了保证实验结果的可靠性,选取180、240、180 min分别作为萘、菲、芘在PHB上的吸附平衡时间。

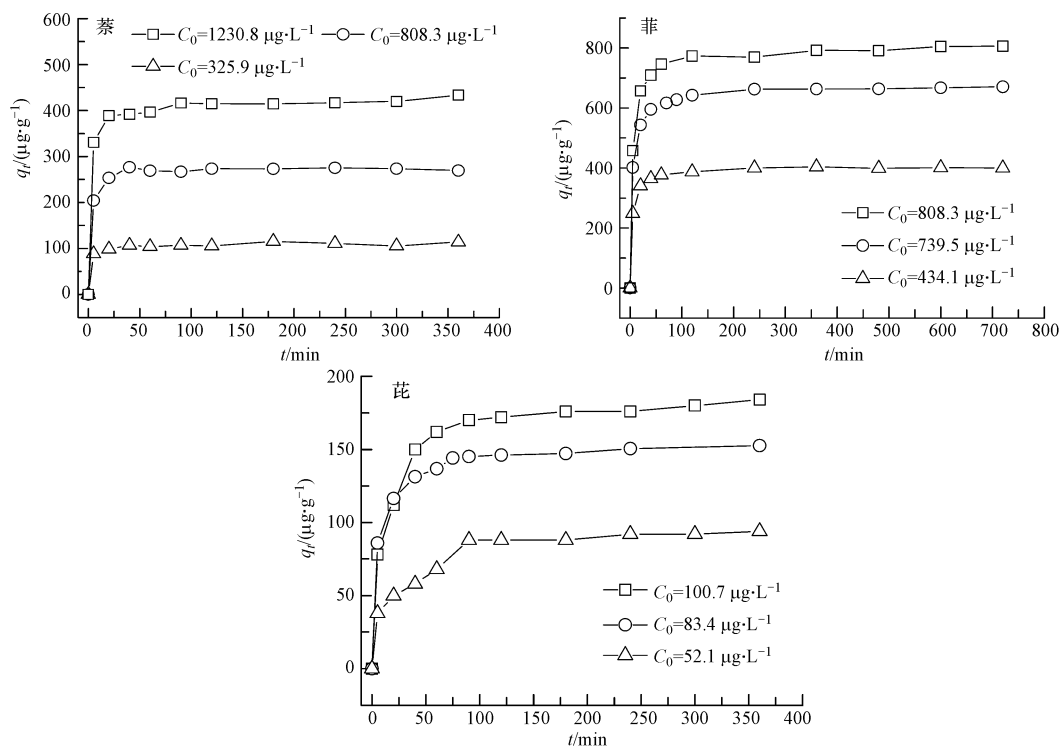


图3 不同多环芳烃(萘、菲、芘)浓度下PHB的动态吸附曲线

Fig. 3 Kinetics of PAHs (naphthalene, phenanthrene and pyrene) on PHB at different initial concentrations

为了更好地分析PAHs在PHB上的吸附动力学过程,分别采用拟一级和拟二级动力学对实验数据进行线性拟合,其方程如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

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

式中, k_1 (min^{-1})和 k_2 ($\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)分别为拟一级和拟二级吸附动力学常数, q_t 和 q_e 分别为在时间点 t 上的吸附量和平衡吸附量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。表1为线性拟合后的数据,可以看出,拟二级动力学方程的相关性明显高于拟一级动力学方程,其所预测的平衡吸附量与实验值很接近,而拟一级动力学方程的预测值与实验值则有很大偏差。即拟二级动力学模型能更好地描述PHB对萘、菲、芘的吸附动力学过程。

表1 不同浓度PAHs的动力学拟合参数

Table 1 Parameters and correlation coefficients (R^2) of two kinetic models

污染物类型	初始浓度 C_0 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	实验平衡吸附量 $q_{e, \text{exp}}$ /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	拟一级动力学			拟二级动力学		
			q_e /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_1 / min^{-1}	R^2	q_e /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_2 /($\text{g} \cdot (\mu\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$)	R^2
萘	325.9	115.5	25.2	0.00655	0.5265	112.0	29.74×10^{-4}	0.9965
	808.3	277.0	34.7	0.00852	0.4102	272.5	68.72×10^{-4}	0.9997
	1230.8	433.5	106.1	0.00715	0.2456	429.2	6.18×10^{-4}	0.9993
菲	434.1	403.4	67.8	0.00544	0.6602	403.2	7.28×10^{-4}	1.0000
	739.5	671.0	136.6	0.00708	0.7628	675.7	2.72×10^{-4}	0.9997
	900.5	806.0	213.1	0.00772	0.8056	806.5	2.00×10^{-4}	0.9998
芘	52.1	94.4	51.2	0.0127	0.8612	98.3	5.62×10^{-4}	0.9970
	83.4	152.6	52.1	0.0151	0.8025	154.8	10.01×10^{-4}	0.9998
	100.7	184.1	73.4	0.0109	0.7969	186.9	5.22×10^{-4}	0.9994

2.3 PHB 用量的影响

如图 4 所示,在萘、菲、芘的初始浓度分别为 728.2 、 749.1 、 $78.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的反应体系中(20 mL),当 PHB 用量分别少于 40 、 20 、 10 mg 时,随着用量的增加,去除率增加迅速,继续增加 PHB 用量,去除率增加逐渐减少;平衡吸附量随着用量的增大不断减小,在实验条件下,萘、菲和芘的吸附量分别从 543.2 、 1904.0 、 $458.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 138.4 、 184.6 、 $38.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 综合考虑去除率和保证吸附平衡后溶液中剩余浓度的 PAHs,实验确定 PHB 吸附萘、菲、芘的用量分别为 40 、 20 、 10 mg ,即固液比分别为 2 、 1 、 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

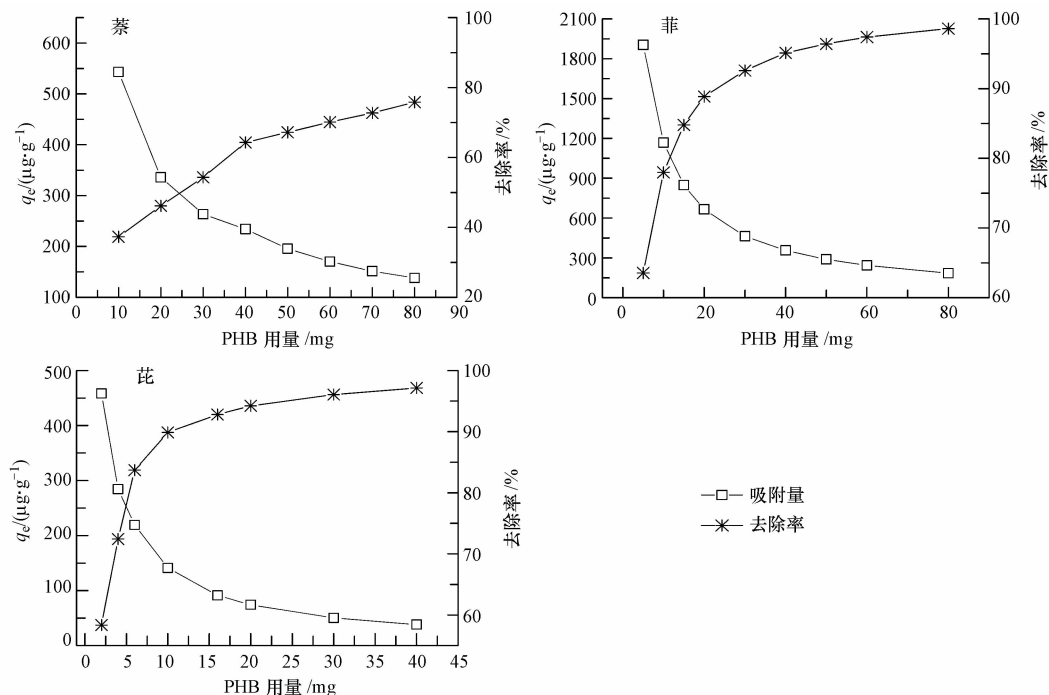


图 4 PHB 用量对 PAHs 吸附的影响

Fig. 4 Effect of PHB dosage on adsorption of PAHs

2.4 溶液 pH 的影响

在 PHB 吸附萘、菲、芘的用量分别为 2 、 1 、 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,溶液 pH 对吸附量的影响结果如图 5 所示,在实验 pH 值范围内(2 — 12),吸附量变化幅度不大,说明该吸附反应适应 pH 范围较宽,主要归因于多环芳烃为非离子型有机物,在水溶液中不电离所致.

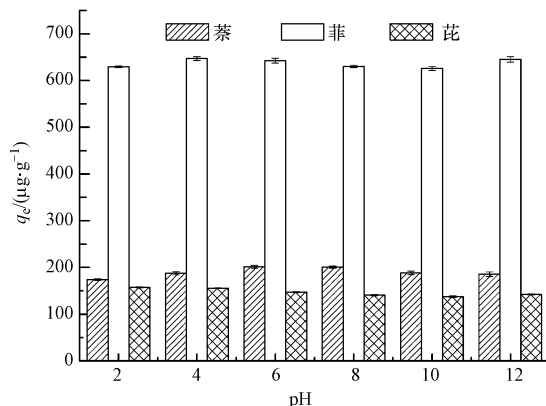


图 5 pH 对 PAHs 吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH on adsorption of PAHs

2.5 吸附等温线

分别在 298 、 308 、 318 K 测定不同平衡浓度 PAHs 在 PHB 上的吸附量,得到不同温度下的吸附等温

线,如图 6 所示.可以看出,固相吸附量随液相平衡浓度的增大而增大,在实验温度范围内,温度越高,吸附量越低,升温不利于吸附反应的进行.分别采用 Henry 线性方程、Langmuir 吸附方程和 Freundlich 经验公式对实验数据进行拟合.

Henry 线性方程:
$$q_e = K_d C_e \tag{5}$$

Langmuir 吸附方程的线性形式:
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \tag{6}$$

Freundlich 经验公式的线性形式:
$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e / n \tag{7}$$

式中, q_e 为平衡吸附量, C_e 为液相平衡浓度; K_d 为分配系数 ($L \cdot g^{-1}$); q_{\max} 和 K_L 为 Langmuir 常数,其中 q_{\max} 指单分子层饱和和吸附量 ($\mu g \cdot g^{-1}$), K_L 为吸附平衡常数 ($L \cdot \mu g^{-1}$); K_F 和 n 为 Freundlich 常数, K_F 的单位为 $(\mu g \cdot g^{-1})(\mu g \cdot L^{-1})^{-1/n}$, n 为无量纲常数. 将拟合参数列于表 2 中.

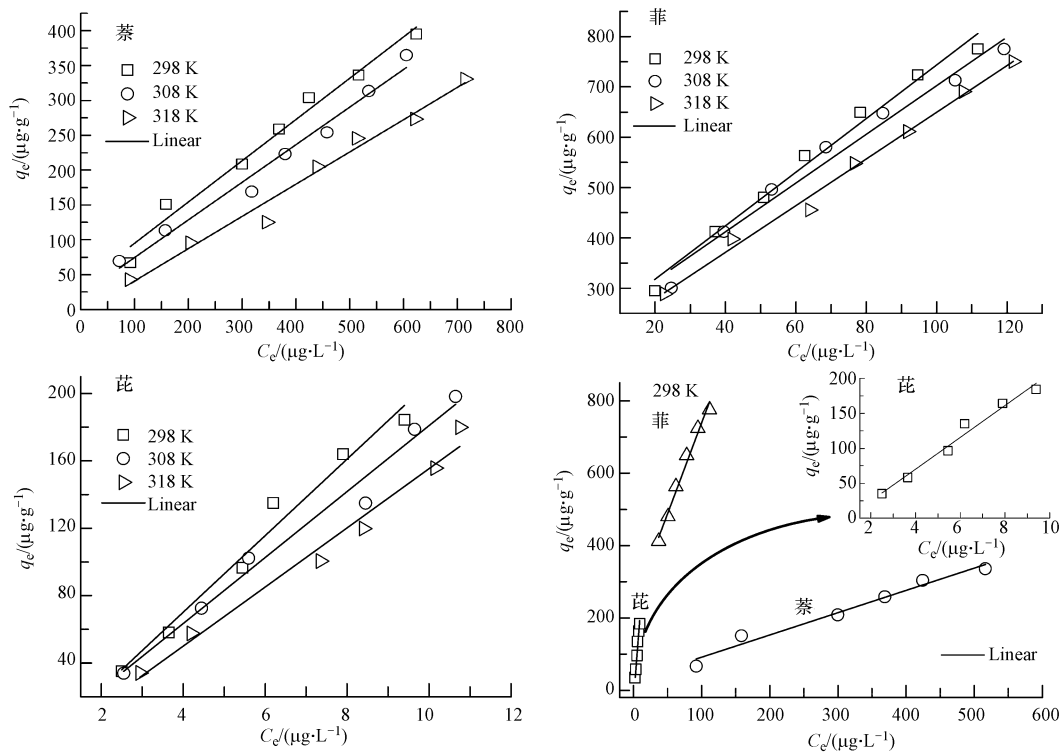


图 6 PHB 对 PAHs 的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms for PAHs on PHB

表 2 PHB 吸附 PAHs 的等温线拟合参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters for PAHs onto PHB

污染物类型	温度 /K	Henry 线性方程		Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		K_d $/(L \cdot g^{-1})$	R^2	q_{\max} $/(\mu g \cdot g^{-1})$	K_L $/(L \cdot \mu g^{-1})$	R^2	K_F $/(\mu g \cdot g^{-1})$ $(\mu g \cdot L^{-1})^{-1/n}$	n	R^2
萘	298	0.592	0.977	1498.35	0.000574	0.453	1.45	1.14	0.975
	308	0.539	0.978	909.09	0.000918	0.448	2.53	1.32	0.970
	318	0.462	0.976	3200.17	0.000152	0.396	0.48	1.01	0.978
菲	298	5.325	0.985	1282.59	0.0132	0.962	52.15	1.74	0.996
	308	4.839	0.974	1304.66	0.0118	0.994	46.09	1.69	0.995
	318	4.637	0.992	1228.54	0.0113	0.881	48.16	1.78	0.977
蒽	298	22.737	0.973	-321.54	-0.0420	0.618	10.95	0.77	0.982
	308	19.592	0.978	-512.82	-0.0264	0.453	11.69	0.84	0.984
	318	17.567	0.977	-384.62	-0.0288	0.781	9.37	0.82	0.991

可以看出,用 Langmuir 方程拟合 PHB 对芘的吸附等温线数据,得到的最大吸附量 q_{\max} 为负值,明显与实际不符. 在不同温度下 Henry 线性方程和 Freundlich 经验公式的相关系数较高, $R^2 > 0.97$. 萘、菲和芘在 PHB 上的吸附均符合线性方程,反映出 PHB 仿生吸附剂与 PAHs 之间存在着“吸溶”^[22]作用而非通常的位点吸附,其中,溶解分配起主要作用,这是与 PHB 的低比表面积和 PAHs 的低浓度有关,类似的线性分配作用在其它吸附材料(茶叶^[23]、废弃农作物^[24]、改性泥炭^[25])对多环芳烃的吸附过程中也有报道.

本文采用线性分配系数 K_d 来评价吸附剂对不同有机物的吸附能力, K_d 能够很好地描述有机物在液相的分配过程^[26]. 在实验温度范围内,萘、菲、芘的 K_d 值范围分别为 0.462—0.592 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ 、4.637—5.325 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ 、17.567—22.737 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$, $K_{d\text{萘}} < K_{d\text{菲}} < K_{d\text{芘}}$, 将 3 种有机物在不同温度下的 K_d 值对正辛醇-水分配系数 K_{ow} 作图,如图 7(a)所示, K_d 和 K_{ow} 呈良好的正相关关系,说明有机物的疏水性对仿生吸附具有显著影响;同时,对温度和 K_d 作图,发现 K_d 与温度呈良好的负相关关系,如图 7(b)所示,且随着有机物疏水性的增强,温度对吸附效果的影响更为显著.

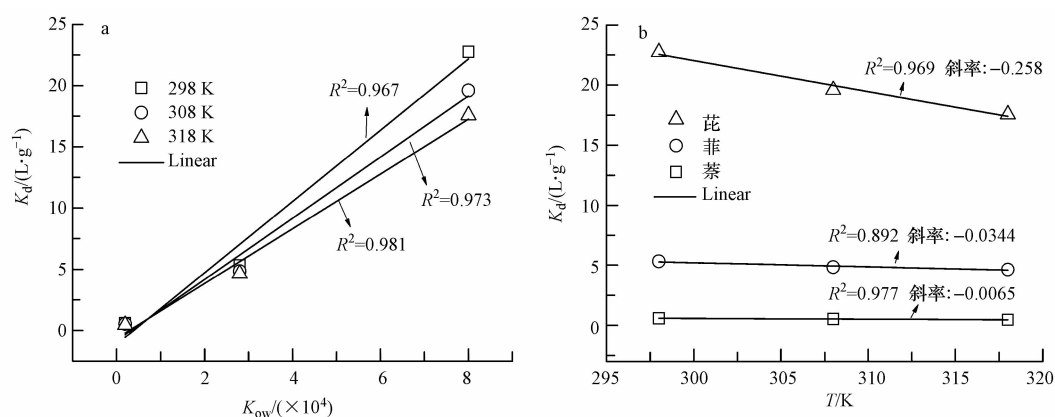


图 7 分配系数 K_d 和 K_{ow} (a)、温度 (b) 的关系

Fig. 7 The relationships between K_d and K_{ow} (a) and between K_d and temperature (b)

2.6 吸附热力学

由图 6 可知,在实验条件下,3 种有机物的吸附量随温度的升高而降低,表明 3 种有机物在 PHB 上的吸附是放热反应过程. 应用吉布斯方程可以计算吸附反应的热力学参数.

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T \Delta S^{\ominus} \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\ominus}}{R} - \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT} \quad (10)$$

其中, ΔG^{\ominus} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 是自由能变化, ΔH^{\ominus} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 是焓变, ΔS^{\ominus} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 是熵变, T (K) 是绝对温度, R ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 是气体常数, K_d 是线性吸附系数. 若不考虑温度对焓变和熵变的影响,将 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图可求得 ΔH^{\ominus} 和 ΔS^{\ominus} , 结果如表 3 所示.

在 3 个温度条件下萘、菲、芘在 PHB 上的吸附热 ΔH^{\ominus} 均为负值,说明该吸附过程是放热反应,低温有利于吸附; ΔH^{\ominus} 的绝对值均小于 $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明 PHB 对萘、菲、芘的吸附均是物理吸附^[27]. 大多数的物理吸附反应均为放热反应,与化学吸附反应不同,物理吸附并没有化学键的断裂与生成,因而不需要外界提供能量. 萘、菲和芘在 PHB 表面的吸附主要是由疏水性分子之间的引力所引起,而当吸附剂与吸附质分子相结合时,会有一定的能量释放出来. 吉布斯自由能 ΔG^{\ominus} 为负值,表明 PHB 对菲、芘的吸附是自发反应,反之,萘在 PHB 上的吸附是非自发的,需要一定的活化能; ΔG^{\ominus} 值可以反映吸附过程推动力的大小, ΔG^{\ominus} 的绝对值越大,表明吸附反应的推动力越大^[28], 即 PHB 吸附芘的反应推动力更大,吸附更容易. 负的 ΔS^{\ominus} 值表明吸附反应是一个熵降低的过程,即吸附质被固定所致.

表 3 PHB 吸附 PAHs 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of PAHs on PHB

污染物 类型	温度 /K	K_d	ΔG^0 /(kJ·mol ⁻¹)	ΔH^0 /(kJ·mol ⁻¹)	ΔS^0 /(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	R^2
萘	298	0.592	1.299			0.948
	308	0.539	1.581	-9.687	-36.770	
	318	0.462	2.039			
菲	298	5.325	-4.143			0.922
	308	4.839	-4.038	-5.471	-4.518	
	318	4.637	-4.056			
芘	298	22.737	-7.740			0.990
	308	19.592	-7.618	-10.176	-8.217	
	318	17.567	-7.577			

3 结论

(1) 基于仿生吸附的原理,采用微生物体内广泛存在的 PHAs 中的一种—PHB 作为仿生吸附剂,对水中微量的 PAHs 进行吸附实验,吸附等温线呈明显的线性特征,反映出 PHB 仿生吸附剂与 PAHs 之间存在着“吸溶”作用而非通常的位点吸附,分配系数 K_d 和 K_{ow} 呈正相关关系,而与温度呈负相关关系。

(2) PHB 仿生吸附剂对水中微量 PAHs 具有较高的吸附速率,吸附过程可用拟二级动力学进行描述;热力学计算结果表明,PHB 对菲和芘的吸附为自发进行的过程,而对萘的吸附为非自发进行的过程;溶液 pH 值对吸附效果的影响不大。

(3) 由于 PHAs 广泛存在于水处理系统活性污泥微生物中,PAHs 转移至活性污泥后的降解行为可能依赖于吸附过程,值得探索.从 PHAs 中筛选对 PAHs 具有高吸附容量的仿生吸附剂,实现污染物的靶向分离或构建靶向技术,成为微污染水处理技术中的一个新方法。

参 考 文 献

- [1] 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7):1094-1100
- [2] 马路, 刘俊建, 王晓昌, 等. 污水处理厂各工艺阶段多环芳烃变化规律研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(9):2037-2041
- [3] 吴兴让, 尹平河, 赵玲, 等. 珠江广州段水体微表层与次表层中多环芳烃的分布与组成[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4):868-873
- [4] Long C, Lu J D, Li A M, et al. Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin: Equilibrium and kinetic characteristics[J]. J Hazard Mater, 2008, 150(3):656-661
- [5] Liu K L, Han W J, Pan W P. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from a coal-fired pilot FBC system[J]. J Hazard Mater, 2001, 84(2/3):175-188
- [6] Chen B L, Xuan X D, Zhu L Z, et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China[J]. Water Res, 2004, 38(16):3558-3568
- [7] Zhang W H, Wei C H, Chai X S, et al. The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant. Chemosphere, 2012, 88: 174-182
- [8] Zhang W H, Wei C H, Feng C H, et al. Distribution and health-risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at a coking plant. J. of Environmental Monitoring, 2011, 13(12): 3429-3436
- [9] Zhang W H, Wei C H, Feng C H, et al. Coking wastewater treatment plant as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the atmosphere and health-risk assessment for workers. Science of the Total Environment, 2012, 4(32): 396-403.
- [10] Crisafulli R, Milhorne M A L, Cavalcante RM, et al. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin[J]. Bioresource Technol, 2008, 99(10):4515-4519
- [11] Samanta S K, Singh O V, Jain R K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation[J]. Trends Biotechnol, 2002, 20(6):243-248
- [12] Fasnacht M P, Blough N V. Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution[J]. Aquat Sci, 2003, 65(4):352-358
- [13] Little C, Hopher M J, El-Sharif M. The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment[J]. Ultrasonics, 2002, 40(1/8): 667-674
- [14] Zhou R B, Zhu L Z, Kong Q X. Persistent chlorinated pesticides in fish species from Qiantang River in East China[J]. Chemosphere, 2007, 68(5):838-847
- [15] 林少华, 王晓昌. 土壤颗粒对水中多环芳烃吸附特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学硕士学位论文, 2003

- [16] 林东恩, 张逸伟, 沈家瑞. 活性污泥合成生物可降解塑料的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(2):101-109
- [17] 林东恩, 张逸伟, 韦朝海, 等. 外加碳源的活性污泥合成生物降解塑料 PHAs 的试验[J]. 环境科学, 2003, 24(2):97-101
- [18] Zhang X X, Wei C H, He Q C, et al. Enrichment of chlorobenzene and *o*-nitrochlorobenzene on biomimetic adsorbent prepared by poly-3-hydroxybutyrate (PHB)[J]. J Hazard Mater, 2010, 177(1/3):508-515
- [19] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(6):1855-1861
- [20] 李涛, 吴平霄, 陈秋强. 蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附[J]. 环境科学学报, 2010, 30(2):383-389
- [21] Zhang X X, Wei C H, He Q C, et al. Preparation and characterization of biomimetic adsorbent from poly-3-hydroxybutyrate[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(8):1267-1272
- [22] 宋立岩, 赵由才, 王国建. 仿生脂肪吸溶材料制备及对水体中疏水性有机污染物去除的研究[D]. 上海: 同济大学博士学位论文, 2006
- [23] Lin D H, Pan B, Zhu L Z, et al. Characterization and phenanthrene sorption of tea leaf powders[J]. J Agr Food Chem, 2007, 55(14):5718-5724
- [24] Chen B L, Yuan M X, Liu H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent[J]. J Hazard Mater, 2011, 188(1/3):436-442
- [25] Tang X Y, Zhou Y B, Xu Y X, et al. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by hexadecyltrimethylammonium bromide modified fibric peat[J]. J Chem Technol Biot, 2010, 85(8):1084-1091
- [26] Li Y G, Chen B L, Zhu L Z. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by modified pine bark[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(19):7307-7313
- [27] 沈培友, 徐晓燕, 马毅杰. 无机-有机柱撑蒙脱石吸附对硝基苯酚的热力学与动力学特征研究[J]. 环境保护科学, 2005, 31(132):15-19
- [28] 岳钦艳, 杨晶, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对水中酚类化合物的吸附特性[J]. 环境科学, 2008, 29(10):2862-2867

Biomimetic adsorption of trace amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by poly-3-hydroxybutyrate

YANG Qingyu YI Xinyi YU Xubiao GUAN Qingqing REN Yuan HU Yun
FENG Chunhua WEI Chaohai*

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology; The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education; The Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions, Guangzhou, 510006, China)

ABSTRACT

As some trace organic contaminants can be bioaccumulated in organisms, poly-3-hydroxybutyrate (PHB), composition of many microorganisms, was used as biomimetic adsorbent to remove polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from wastewater. In this study, naphthalene, phenanthrene and pyrene were selected as model compounds. The effects of temperature, reaction time, pH and adsorbent dosage on adsorption capacity and removal efficiency were studied in batch reactors. The adsorption mechanism was investigated by kinetic, adsorption equilibrium isotherms and thermodynamic model. The results showed that the adsorption balance of trace naphthalene ($<1500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), phenanthrene ($<1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and pyrene ($<130 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) can be achieved in a short time (60, 120 and 80 min, respectively). Kinetic data can be fitted well by the pseudo second order model. The adsorption equilibrium isotherms can be fitted by the Henry, Freundlich and Langmuir models, which indicated that there was absorption solution force between PHB and PAHs rather than site adsorption. The results also showed that K_d has a positive correlation with K_{ow} while it has a negative correlation with temperature. Therefore, lower temperature would be helpful to adsorption process. The adsorption of phenanthrene and pyrene by PHB was spontaneous while it was non-spontaneous for naphthalene. In all, the biomimetic adsorption mechanism found in this study might be useful and important to others studies of removing trace contaminants from wastewater.

Keywords: PHB, biomimetic adsorption, PAHs, solid-liquid distribution.