

新型氨化菌丝体吸附剂的制备及吸附典型内分泌干扰物的研究

马睿, 邓述波*, 余刚

(清华大学环境科学与工程系持久性有机污染物研究中心, 北京 100084)

摘要:以产黄青霉 (*Penicillium chrysogenum*) 菌丝体为原料, 通过 2 步化学反应将含有大量氨基的聚乙烯亚胺 (PEI) 嫁接到菌丝体表面, 优化反应条件, 得到最佳的氨化菌丝体吸附剂。该氨化吸附剂的等电点为 pH 10.2, 是一种表面带正电荷的菌丝体吸附剂, 能有效吸附水中的阴离子内分泌干扰物五氯酚钠 (PCP)、2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 和全氟辛烷磺酸钾 (PFOS)。3 种污染物的吸附等温线符合 Langmuir 方程, 15℃ 时最大吸附量分别为 342.9、234.1、1725.6 mg/g。热力学计算表明, 3 种污染物的吸附均是自发发生的, 2,4-D 和 PFOS 的吸附是吸热反应, 而 PCP 是放热反应。

关键词:菌丝体吸附剂; 内分泌干扰物; 静电作用; 吸附

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0714-07

Preparation of a Novel Aminated Fungal Biomass and Its Sorption for Typical Endocrine Disruptors

MA Rui, DENG Shu-bo, YU Gang

(POPs Research Center, Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The fungal biomass of *Penicillium chrysogenum* was used as raw materials to prepare the sorbent, and polyethylenimine (PEI) was grafted onto the biomass surface in a two-step reaction. The best sorbent was obtained through the optimization experiments. As the PEI-modified biomass was found to possess zero ζ -potential at pH 10.2, the biosorbent is favorable for the removal of anionic pentachlorophenol (PCP), 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and perfluorooctane sulphonate (PFOS) potassium in water. The sorption isotherms of the biomass for three pollutants were well described by Langmuir equation, with a maximum sorption at 342.9 mg PCP, 234.1 mg 2,4-D and 1725.6 mg PFOS per g biomass. The thermodynamic parameters calculated show that the sorption for three pollutants was spontaneous, and the sorption for 2,4-D and PFOS were endothermic, while the sorption for PCP was exothermic.

Key words: fungal biomass sorbent; endocrine disruptor; electrostatic interaction; adsorption

内分泌干扰物的吸附去除是近来研究的热点。研究发现疏水性(非极性或弱极性)的内分泌干扰物容易吸附到疏水性材料表面, 疏水作用是导致非极性的内分泌干扰物吸附到这些吸附剂上的原因^[1~4]。除了非极性的内分泌干扰物, 环境中还存在着极性的内分泌干扰物。如五氯酚(pentachlorophenol, PCP)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D)和全氟辛烷磺酸盐(perfluorooctane sulphonate, PFOS)。2,4-D 和 PCP 是农药的主要成分, 而 PFOS 是工业上常用的表面活性剂^[5]。它们在水中以阴离子的形式存在, 溶解度大, 更容易长期存在和迁移, 对动物和人类的危害更大。在吸附过程中静电作用可能会发挥主要作用^[6]。吸附是控制去除这类污染物的有效方法, 其关键是研发高效的吸附剂。

菌丝体是酿造和制药行业的副产品, 部分作为动物饲料, 大部分被丢弃, 不仅浪费资源, 且污染环境。由于原菌丝体吸附能力不强, 常通过表面改性引

入多种基团, 如羧基、硫酸基、磷酸基、氨基等来提高其吸附力^[7,8]。其中氨基是最重要的官能团, 它很容易质子化, 通过静电作用吸附水中阴离子污染物。目前报道的菌丝体吸附剂主要用来吸附重金属, 很少用来吸附去除有机污染物。

菌丝体改性的目的是提高表面有效官能团密度, 进而提高菌丝体吸附剂的吸附量^[7~10]。由于菌丝体的比表面积较小, 吸附主要发生在菌丝体表面, 通过传统化学反应不可能将菌丝体表面的官能团密度大幅度提高。笔者的前期研究表明, 通过表面聚合反应将聚丙烯酸嫁接到菌丝体表面能大大提高有效官能团的密度^[11]。聚乙烯亚胺(polyethylenimine, PEI)是一种大分子聚合物, 分子中含有大量的氨基和亚

收稿日期: 2007-03-26; 修订日期: 2007-05-14

基金项目: 留学归国人员科研启动基金项目; 清华大学基础研究基金项目(JCqn2005010)

作者简介: 马睿(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为吸附原理与技术。

* 通讯联系人, E-mail: dengshubo@tsinghua.edu.cn

胺基,是一种优异的吸附污染物的高分子.如果在材料表面嫁接 PEI,可以大幅度提高官能团的密度,从而提高吸附剂的吸附能力.本研究通过 2 种反应途径将富含氨基的 PEI 嫁接到菌丝体的表面,并进行条件优化,制得最佳吸附剂,并选择 1 种吸附剂吸附 3 种阴离子内分泌干扰物,评价其吸附效果.

1 材料与方法

1.1 试验材料

产黄青霉菌株 (*Penicillium chrysogenum* No. 3.3890) 购于中国科学院微生物所菌种保藏中心.聚乙烯亚胺 (PEI, $(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_x[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2]_y$, 相对分子质量 25 000)、五氯酚钠 (PCP)、2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 和全氟辛烷磺酸钾 (PFOS) 购于 Sigma-Aldrich 公司;环氧氯丙烷 (ECH)、氯乙酰氯、氯仿及其他试剂购于北京化学试剂公司. PCP、2,4-D 和 PFOS 的特性见表 1.

1.2 菌丝体制备方法

表 1 本研究中所用 3 种内分泌干扰物的性质

Table 1 Properties of the three endocrine disruptors

污染物	CAS 号	分子式	相对分子质量	p K _a	水中溶解度(25 ℃)/g L ⁻¹
PCP	131-52-2	C ₆ Cl ₅ ONa	288	4.75	224
2,4-D	94-75-7	C ₆ HCl ₂ O ₃	221	2.64	0.31
PFOS	2795-39-3	C ₈ F ₁₇ O ₃ S K	538	-3.27	0.57

产黄青霉菌在马铃薯葡萄糖固体斜面培养基中,30 ℃ 培养 7 d 后,将培养基上的孢子转移到 100 mL 的液体培养基当中.液体培养基的成分是 30 g 葡萄糖,2 g 硝酸胺,2 g 酵母膏,1 g 磷酸二氢钾,0.5 g 七水硫酸镁,0.5 g 氯化钾溶于 1 000 mL 去离子水中,调节 pH 值为 5.5.液体培养基放置于 250 mL 的锥形瓶中在 140 r/min 的转速下,30 ℃ 培养 3 d,得到直径约 3 mm 的菌丝球,121 ℃ 灭菌 15 min,过滤,用去离子水洗净,冻干备用.

1.3 氯化吸附剂制备方法

氯化吸附剂的制备采用以下 2 种方法.

方法 1 (ECH 反应):将 0.05 g 菌丝体加入到 2 mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 和 0.4 mL 吡啶混合液中,在 100 ℃ 下反应 4 h,再加入 2 mL 环氧氯丙烷 (ECH) 继续在 100 ℃ 下反应 4 h,过滤,菌丝体用 DMF 洗净后放入 10 mL 100 g/L 质量浓度的 PEI 的 DMF 溶液,100 ℃ 下反应 24 h,过滤后先用甲醇,后用去离子水洗净菌丝体表面没有反应的 PEI,冷冻干燥至恒重.

方法 2 (氯乙酰氯反应):将 0.05 g 菌丝体放入 50 μL 吡啶和 3 mL 氯仿的混合液中,然后逐滴加入 80 μL 的氯乙酰氯,容器密封后在 25 ℃ 下反应 8 h 后,过滤,将菌丝体用氯仿洗净后转入质量浓度为 100 g/L 的 PEI 的 DMF 溶液中,100 ℃ 下反应 24 h.过滤后先用甲醇,后用去离子水反复洗净菌丝体,冷冻干燥至恒重.

1.4 吸附剂 ζ 电位测定

各取 0.1 g 原菌丝体和改性菌丝体,将其剪成细小颗粒,加入盛有 100 mL 去离子水的三角瓶中,

用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 将上述悬浊液调至需要的 pH 值 (2 ~ 12),然后用 ζ 电位仪 (zetaplus4 instrument Brookhaven, 美国) 进行测量.

1.5 红外光谱测定

原菌丝体和改性菌丝体用去离子水洗净,冷冻干燥后,使用 Magna-560 (Nicolet, 美国) 傅里叶变换红外光谱仪采用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱法 (ATR-FTIR) 测定.测定波数范围:400 ~ 4 000 cm⁻¹.

1.6 吸附实验方法

在优化制备吸附剂的实验中,用 PCP 评价吸附剂的吸附量.吸附实验在 250 mL 三角瓶中进行,每个三角瓶中放入 0.05 g 吸附剂以及 100 mL 200 mg/L 的 PCP,在转速为 120 r/min 的摇床中振荡 12 h.

测定吸附剂对内分泌干扰物吸附等温线的实验方法如下:在 250 mL 三角瓶中加入 100 mL 不同浓度的污染物溶液 (PCP 0 ~ 300 mg/L, 2,4-D 0 ~ 290 mg/L, PFOS 0 ~ 400 mg/L),调整溶液初始 pH 为 6,然后加入 0.02 g 菌丝体吸附剂,加瓶塞后将三角瓶放在 15 ℃/40 ℃ 的恒温摇床中以 120 r/min 的转速吸附 12 h.然后用 0.45 μm 的膜过滤,测定滤液中剩余污染物的含量 (同时以原菌丝体作参照),用下式计算菌丝体对污染物的吸附量:

$$q_e = (c_0 - c_e) V / m$$

式中, q_e 为平衡吸附量 (mg/g); c_0 为污染物的初始浓度 (mg/L); c_e 为吸附后污染物的平衡浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 为吸附剂重量 (g).

1.7 分析方法

溶液中 PCP 和 2,4-D 的浓度用紫外分光光度计 (Agilent 8453, 德国) 分别在 320 和 283 nm 处测定; PFOS 用高效液相色谱仪 (Shimadzu CTO-10) 电导检测器测定。

2 结果与讨论

2.1 氯化吸附剂的制备

氯化吸附剂的制备采用 2 步反应进行, 第 1 步将含氯基团嫁接到菌丝体表面, 第 2 步利用氯和 PEI 中的氨基置换反应将 PEI 嫁接到菌丝体表面。在第 1 步反应中, 环氧氯丙烷 (ECH) 和氯乙酰氯分别被用来和菌丝体表面发生反应, 具体制备条件见实验方法。为了确定最佳吸附剂制备条件, 制备方法中分别进行 2 个 ECH/氯乙酰氯的体积、PEI 浓度以及反应时间对吸附剂吸附性能影响的试验。通过试

验发现其它反应条件对吸附剂的吸附量影响不大, 已得出了最佳条件, 在此不再赘述。

图 1 为第 1 步反应中 ECH/氯乙酰氯含量对制得的吸附剂对 PCP 吸附量的影响。ECH 含量对吸附量的影响显著, ECH 为 0.1 mL 时, 吸附量就达到 232 mg/g。随着 ECH 含量的增加, 吸附量缓慢增加, 在 2 mL ECH 时, 吸附量达到最大值。继续增大 ECH, 吸附量缓慢降低。可见, 2 mL ECH 为最佳值。在另一反应中, 氯乙酰氯代替 ECH 的作用和菌丝体反应, 氯乙酰氯的投加量对吸附剂吸附量的影响结果见图 1 (b)。吸附量随着氯乙酰氯的增加出现先增后降, 在氯乙酰氯为 80 μ L 时, 吸附量最大, 即 80 μ L 的氯乙酰氯为最佳投加量。比较吸附量, 可以看出, 在其它条件相同时, ECH 比氯乙酰氯更为有效。

确定第 1 步反应中 ECH/氯乙酰氯的最佳条件

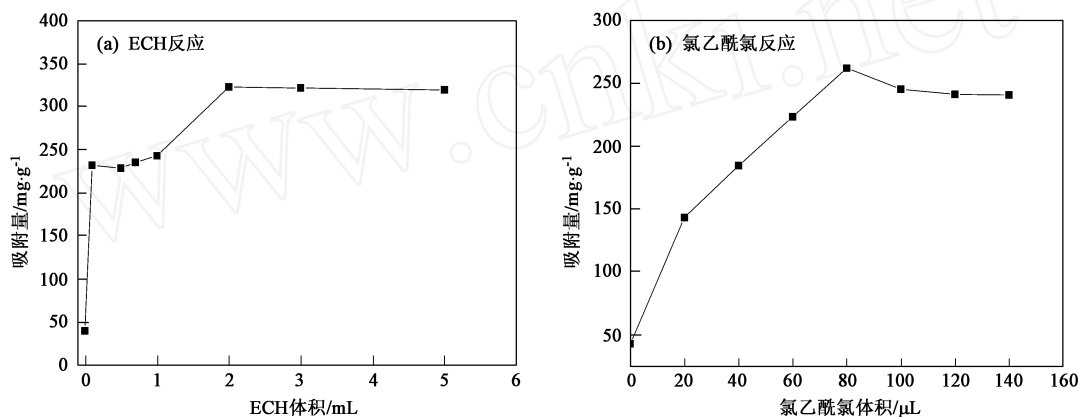


图 1 制备反应中 ECH/氯乙酰氯体积对吸附剂吸附量的影响

Fig. 1 Effect of ECH /chloroacetic chloride volume on the adsorption capacity of the sorbents

后, 研究第 2 步反应中 PEI 的浓度及反应时间对吸附剂吸附量的影响。图 2 为第 1 步反应中的 ECH 和氯乙酰氯分别为最佳值 2 mL 和 80 μ L 时, 菌丝体和 PEI 反应时间对吸附剂吸附量的影响。从图 2 中可见, 第 1 步为菌丝体和 ECH 反应, 在第 2 步反应中和 PEI 反应速度快, 反应 4 h 后, 吸附量就达到 302 mg/g, 12 h 后吸附量达到平衡。第 1 步反应为氯乙酰氯时, 菌丝体在第 2 步反应中和 PEI 反应速度较慢, 吸附量在反应前 12 h 呈直线上升, 而后缓慢增加, 24 h 后趋于稳定。

图 3 为第 2 步反应时间为 24 h, PEI 质量浓度对吸附剂的吸附量的影响。PEI 质量浓度小于 100 g/L 时, 吸附量增加较快, 质量浓度大于 100 g/L 时, 吸附量趋于稳定。PEI 质量浓度超过 200 g/L 后, 溶液的粘度较大, 不利于 PEI 大分子的扩散。因此, PEI 的质

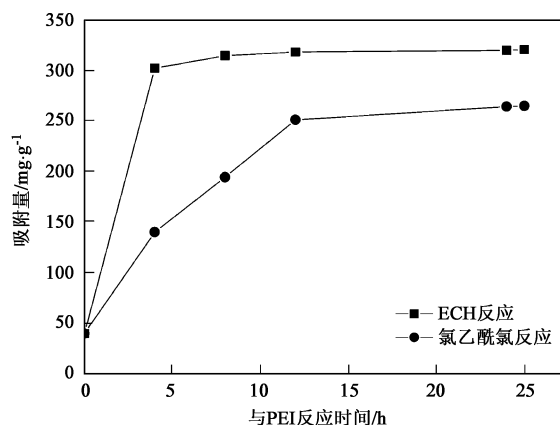


图 2 菌丝体与 PEI 反应时间对吸附量的影响

Fig. 2 Effect of reaction time with PEI on the adsorption capacity

量浓度确定为 100 g/L。

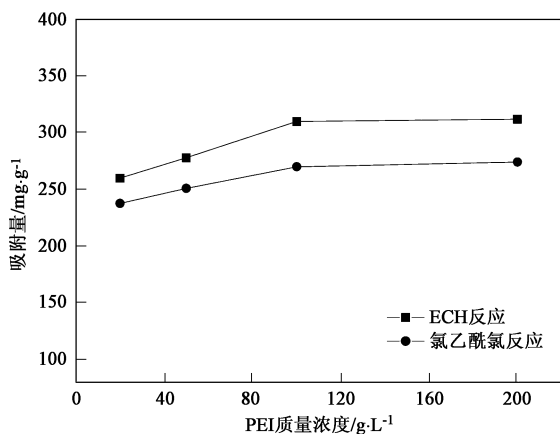


图3 制备反应中不同 PEI 浓度对吸附量的影响

Fig. 3 Effect of varied concentration of PEI on the adsorption capacity

从以上的条件试验可以看出, ECH 制备氯化吸附剂的最佳条件为: 第 1 步反应中的 ECH 为 2 mL, 第 2 步反应中 PEI 的质量浓度为 100 g/L, 反应 12 h. 氯乙酰氯反应得到的最佳条件为: 第 1 步反应的氯乙酰氯浓度为 80 μ L, 第 2 步反应 PEI 的质量浓度为 100 g/L, 反应 24 h.

ECH 反应制备的菌丝体吸附剂为棕褐色, 机械强度较高, 对 PCP 的吸附量高, 但是在吸附过程中发现会有细小的黑色颗粒缓慢释放到溶液中, 影响这种吸附剂的使用. 这种黑色小颗粒很有可能是反应过程中产生的吡啶盐, 吸附到菌丝体表面, 在水溶液中会不断脱落. 氯乙酰氯反应得到的吸附剂为淡黄色产品, 尽管吸附量比 ECH 反应制备的吸附剂低, 但吸附性能稳定, 机械强度适中. 因此, 在以后的研究中选择氯乙酰氯反应制得的氯化菌丝体吸附剂.

2.2 红外光谱

图 4 为原菌丝体和通过氯乙酰氯反应进行 PEI 改性的菌丝体的红外光谱. 原菌丝体在波数为 3 288、2 933、1 655、1 551、1 439、1 383、1 161 和 1 115 cm^{-1} 等处有吸收峰. 从 3 100 ~ 3 600 cm^{-1} 处的宽峰可能是由 OH 和 NH 的伸缩振动重叠而造成的. 这又由 1 115、1 161 cm^{-1} 的 C—O, C—N 伸缩振动峰所证实. 因此菌丝体的表面可能含有氨基和羟基. 1 655 cm^{-1} 处的峰代表了 C=O 的伸缩振动可能是由菌丝体表面的羧基造成的, 1 551 cm^{-1} 处的峰是 N—H 弯曲振动的峰. 2 933、1 383、1 439 cm^{-1} 处的峰是由菌丝体表面的烷基伸缩和反伸缩振动以及弯曲振动造成的.

氯化菌丝体的谱图中新出现在 1 745 和 1 263

cm^{-1} 处的吸收峰为酯的特征峰, 分别代表了 C=O 的伸缩振动和 —CO—O— 的反对称伸缩振动^[12], 说明了氯乙酰氯成功的与菌丝体表面相连. 宽峰从 3 288 cm^{-1} 移到了 3 338 cm^{-1} 是由于 PEI 改性后有大量氨基的嫁接而造成的^[13], 证明了改性反应的成功. 新出现的 2 926 和 2 854 cm^{-1} 亚甲基特征峰是由于 PEI 中大量存在的 —CH₂—CH₂— 造成的, 也从另一个方面证实了胺化反应的成功.

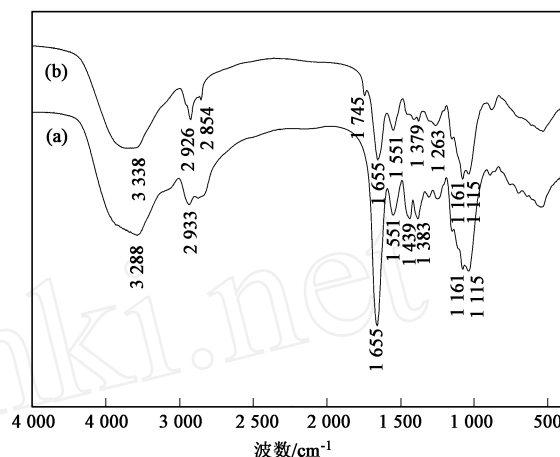
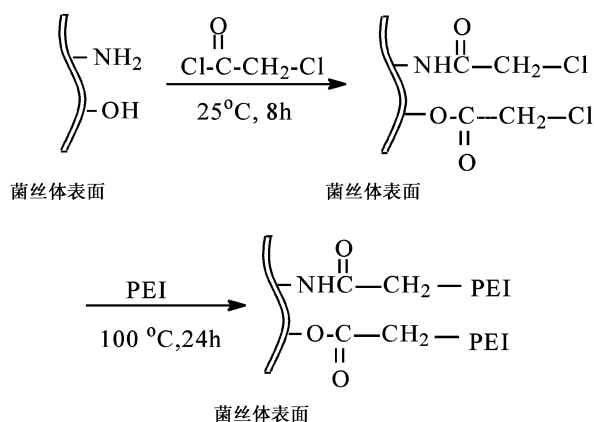


图4 原菌丝体(a)和 PEI 改性菌丝体(b)的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of pristine biomass(a) and PEI-modified biomass (b)

通过以上分析, 可提出氯乙酰氯反应制备氯化菌丝体吸附剂的反应示意如下:



2.3 ζ 电位

菌丝体改性前后表面 ζ 电位的测定结果如图 5 所示. 原菌丝体在 pH > 3.8 时, ζ 电位为负, 而在 pH < 3.8 时, ζ 电位为正. 改性后的氯化菌丝体在 pH > 10.2 时, ζ 电位为负, 而在 pH < 10.2 时, ζ 电位为正. 也就是说通过表面改性反应将 PEI 嫁接到菌丝体表面后, 吸附剂表面的零电点从 pH 3.8 提高到 pH 10.2. 改性后的吸附剂表面嫁接有 PEI 大分子,

带有大量氨基,很容易发生质子化反应,从而使菌丝体表面带正电荷.文献中报道 PEI 吸附到氧化锆表面,等电点升高到 $10.5^{[14]}$,接近本研究测定的等电点.表面嫁接 PEI 的菌丝体吸附剂的等电点为 10.2,表明溶液 pH 小于 10.2 时,菌丝体表面带正电荷,由于静电吸附作用,该吸附剂很容易吸附阴离子吸附质.

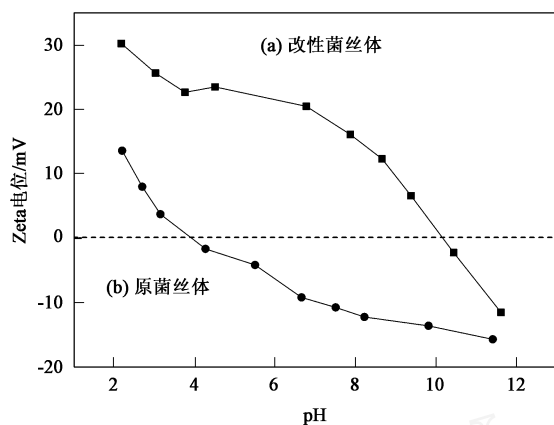


图 5 原菌丝体和改性菌丝体在不同 pH 值下的 ζ 电位

Fig. 5 ζ potentials of PEI-modified biomass (a) and pristine biomass (b) at different pH

2.4 吸附等温线

本试验选取 3 种典型内分泌干扰物 PCP、2,4-D 和 PFOS 作吸附质,研究氨化菌丝体吸附剂对其吸附能力.根据 3 种污染物的 pK_a (见表 1),PCP 的 $pK_a = 4.75$ 最大,PFOS 最小,因此本吸附试验的溶液 pH = 6 时,3 种污染物均以阴离子形式存在,而氨化吸附剂表面带有正电荷,因此静电吸附在吸附中发挥主要作用.

图 6~图 8 分别为改性和未改性菌丝体吸附剂吸附 PCP、2,4-D 和 PFOS 的吸附等温线.从试验数据可以看出,3 种污染物在所测定的浓度范围内,吸附量均随初始浓度的增加而增大;改性吸附剂对 3 种污染物的吸附量明显高于原菌丝体.氨化菌丝体表面的大分子 PEI 含有大量的氨基,在水中可以自由伸展,从而为污染物提供众多吸附点,提高材料的吸附能力.

为了研究氨化吸附剂的吸附特性,采用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合试验数据.Langmuir 和 Freundlich 方程分别如下所示:

$$q_e = \frac{q_m c_e}{1/b + c_e} \quad (1)$$

$$q_e = a c_e^{1/n} \quad (2)$$

式中, q_e 是平衡时吸附量, (mg/g); q_m 是最大吸附量, (mg/g); b 是吸附平衡常数, (L/mg); c_e 是吸附平衡时五氯酚钠、2,4-D 或者 PFOS 的浓度, (mg/L). a 是代表吸附能力的常数, [(mg/g) (L/mg)⁻ⁿ]; n 是代表吸附强度的常数.

Langmuir 和 Freundlich 方程拟合吸附等温线的结果见图 6~图 8,拟合得到的各参数值见表 2.从拟合结果可以看出,改性后的菌丝体吸附 PCP, Freundlich 方程优于 Langmuir 方程的拟合结果;对于 2,4-D 和 PFOS, Langmuir 方程的拟合结果好于 Freundlich 方程.Langmuir 方程拟合结果表明,改性吸附剂在 15 时吸附 PCP、2,4-D 和 PFOS 的最大吸附量分别为 342.9、234.1、1 725.6 mg/g,而原菌丝体的最大吸附量分别为 94.3、79.7、414.8 mg/g,吸附量分别增加了 2.6、1.9、3.2 倍.

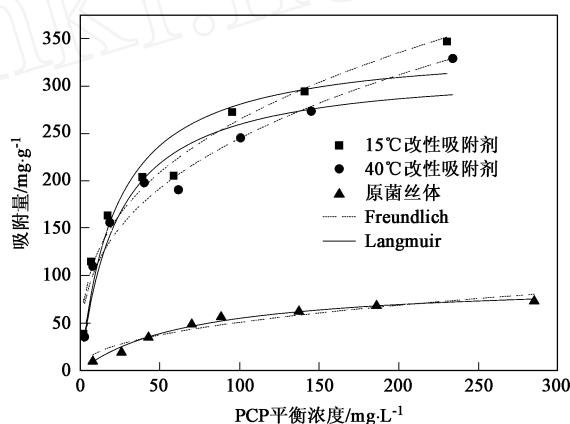


图 6 PCP 的吸附等温线

Fig. 6 Sorption isotherms of PCP

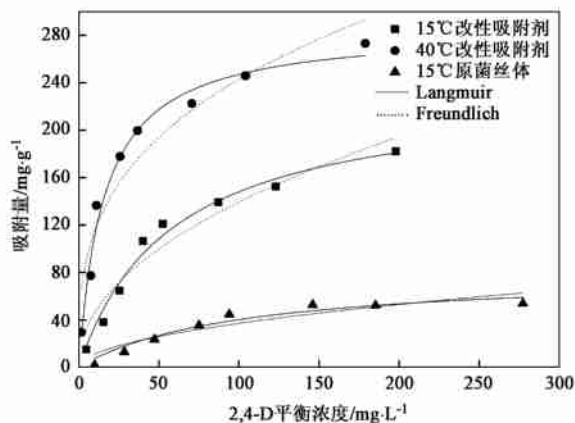


图 7 2,4-D 的吸附等温线

Fig. 7 Sorption isotherm of 2,4-D

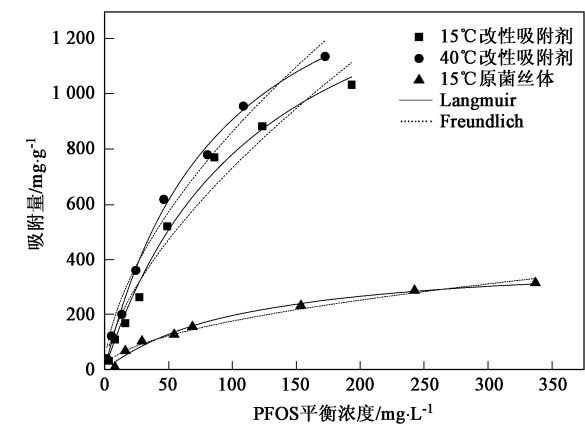


图 8 PFOS 的吸附等温线

Fig. 8 Sorption isotherm of PFOS

按照摩尔数计算,改性菌丝体在 15 ℃ 对于 PCP、2,4-D 和 PFOS 的最大吸附量分别为 1.19、1.06 和 3.21 mmol/g. 可见,改性吸附剂对 PCP 和 2,4-D 吸附量接近,而对 PFOS 的吸附量最高,可能是由于

PFOS 的不同吸附机理造成的. 3 种吸附质在吸附过程中,静电作用均发挥作用,但吸附剂在吸附 PFOS 过程中,由于 PFOS 分子中氟原子电负性很强,很容易和吸附剂表面的羟基等官能团形成氢键,从而大大提高吸附量.

由于目前对 PFOS 的吸附研究还较少,本研究只比较不同吸附剂对 PCP 和 2,4-D 的吸附量. 与文献中其它吸附剂相比^[15~20],无论是对 PCP 还是 2,4-D,本研究中的氯化吸附剂的吸附量都是最高的. 一些生物吸附剂如壳聚糖^[16]、活性污泥^[17]对五氯酚钠的最大吸附量都小于 80 mg/g. 分子印迹的硅凝胶对五氯酚钠的最大吸附量也只有 80.4 mg/g^[18]. 活性炭对 PCP 的最大吸附量可达 270 mg/g^[15],而对 2,4-D 的最大吸附量为 50 mg/g^[19]. 这是因为大分子的 PEI 嫁接到菌丝体表面后,使得表面的氨基密度大大提高,也即有效吸附位点大大增加,因此吸附量比其他吸附剂有所增加.

表 2 3 种污染物吸附等温线的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数值

Table 2 Isotherm parameters of the three pollutants fitted by Langmuir and Freundlich equations

污染物	吸附剂	温度/	Langmuir			Freundlich		
			$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/L \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	a	n	R^2
PCP	改性	15	342.9	0.0448	0.934	55.396	2.943	0.971
	改性	40	320.8	0.0426	0.927	49.078	2.866	0.960
	原菌丝体	15	94.3	0.0141	0.983	6.763	2.282	0.920
2,4-D	改性	15	234.1	0.0172	0.982	15.118	2.073	0.936
	改性	40	286.6	0.0631	0.983	54.569	3.088	0.921
	原菌丝体	15	79.7	0.0102	0.950	3.507	1.952	0.872
PFOS	改性	15	1725.6	0.0083	0.991	38.968	1.569	0.967
	改性	40	1738.6	0.0109	0.997	55.832	1.681	0.984
	原菌丝体	15	414.8	0.0090	0.987	16.339	1.934	0.972

温度对改性吸附剂吸附 3 种内分泌干扰物的影响不同. 从图 6 ~ 图 8 可见,温度由 15 ℃ 升高到 40 ℃,改性吸附剂对 PCP 的吸附量略有降低,对 PFOS 的吸附量略有增加,而对 2,4-D 的吸附量有大幅度增加,最大吸附量由 234.1 mg/g 增加到 286.6 mg/g.

为了进一步研究改性菌丝体吸附剂对 3 种污染物的吸附热力学特性,对吸附过程中的热力学参数(吉布斯自由能 ΔG° 、吸附焓变 ΔH° 、吸附熵变 ΔS°)进行计算,其计算公式如下^[21,22]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \tag{3}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{4}$$

式中, T 为吸附温度 (K), R 为理想气体常数, $8.3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. 根据 Langmuir 方程拟合得到的参数 b 可以计算出吸附过程中的热力学参数

ΔG° . 其中 K 是反应平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$), 可以用 b 代替计算. 如表 3 所示,算出的自由能值均为负,表明改性吸附剂对 PCP、2,4-D 和 PFOS 的吸附在本实验条件下是自发发生的.

计算出 2 个温度下的吉布斯自由能,利用公式 4,可以算出 ΔH° 和 ΔS° . 从表 3 的结果可以看出,PCP 的 ΔH° 为负值,说明吸附为放热反应,降低温度有利于吸附进行,这和升高温度吸附量降低相吻合; 2,4-D 和 PFOS 的 ΔH° 为正说明吸附是吸热反应,温度的升高有利于吸附进行,这与升高温度吸附量增加的实验结果相符. 3 种污染物的熵变值都为正,反映了菌丝体和溶液界面的混乱程度增加. 在固液吸附体系中,同时存在溶质的吸附和溶剂的解吸,溶质分子吸附在吸附剂上,自由度减小,是一熵减小的过程,而溶剂分子的解吸是一熵增大的过程. 因为

表3 改性吸附剂吸附3种污染物的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of the three pollutants by PEF-modified biomass

污染物	温度/	$b/L \cdot mmol^{-1}$	$\Delta G_0/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^0/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^0/kJ \cdot (mol \cdot K)^{-1}$
PCP	15	12.90	- 22.67	- 1.51	0.074
	40	12.27	- 24.50		
2,4-D	15	3.801	- 19.74	38.97	0.204
	40	13.95	- 24.83		
PFOS	15	4.467	- 20.12	8.17	0.098
	40	5.867	- 22.58		

污染物分子的体积比水分子大得多,每个污染物分子的吸附都会有数量更多的水分子脱附,结果水脱附引起的熵增加远大于污染物分子吸附引起的熵减小,从而使总熵变为正值。

3 结论

(1) 通过2种化学反应,成功将含大量氨基的PEI大分子嫁接到菌丝体表面,其中利用氯乙酰氯制备的吸附剂性能稳定。

(2) 改性后的氯化菌丝体吸附剂的等电点为pH 10.2,是一种表面带正电荷的吸附剂,适宜吸附阴离子污染物。

(3) 氯化菌丝体吸附剂对阴离子内分泌干扰物PCP、2,4-D和PFOS的吸附能力比原菌丝体分别提高了2.6、1.9、3.2倍,最大吸附量分别为342.9、234.1、1725.6 mg/g。

(4) 氯化吸附剂对PCP、2,4-D和PFOS的吸附等温线符合Langmuir和Freundlich方程,吸附过程是自发发生,2,4-D和PFOS的吸附是吸热反应,而PCP是放热反应。

参考文献:

[1] Huo J X, Liu H J, Qu J H, *et al.* Preparation and characteristic of triolein-embedded composite sorbents for water purification [J]. Separation and Purification Technology, 2005, **44**(1): 37-43.

[2] Chang S, Waite D T, Schafer A I, *et al.* Adsorption of the Endocrine-Active Compound Estrone on Microfiltration Hollow Fiber Membranes[J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(14): 3158-3163.

[3] Lai K M, Johnson K L, Scrimshaw M D, *et al.* Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(18): 3890-3894.

[4] Yoon, B O, Koyanagi S, Asano T, *et al.* Removal of endocrine disruptors by selective sorption method using polydimethylsiloxane membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2003, **213**(1-2): 137-144.

[5] Boulanger B, Vargo J D, Schnoor J L, *et al.* Evaluation of Perfluorooctane Surfactants in a Wastewater Treatment System and in a Commercial Surface Protection Product[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(15): 5524-5530.

[6] Li P, Sengupta A K. Genesis of Selectivity and Reversibility for Sorption of Synthetic Aromatic Anions onto Polymeric Sorbents[J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(23): 3756-3766.

[7] Deng S B, Ting Y P. Characterization of PEF-modified biomass and biosorption of Cu(), Pb() and Ni() [J]. Water Research, 2005, **39**: 2167-2177.

[8] Loukidou M X, Matis K A, Zouboulis A I, *et al.* Removal of As (V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass[J]. Water Research, 2003, **37**(18): 4544-4552.

[9] Tan T W, Hu B, Su H J. Adsorption of Ni²⁺ on amine-modified mycelium of *Penicillium chrysogenum* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, **35**(6-7): 508-513.

[10] 付志高, 苏海佳, 谭天伟. 菌丝体表面分子印迹壳聚糖树脂的制备及其吸附性能[J]. 化工学报, 2004, **55**: 958-962.

[11] Deng S B, Ting Y P. Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu() and Cd() biosorption[J]. Langmuir, 2005, **21**(13): 5940-5948.

[12] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 491-492.

[13] Deng S B, Ting Y P. Characterization of PEF-modified biomass and biosorption of Cu(), Pb() and Ni() [J]. Water Research, 2005, **39**: 2167-2177.

[14] Tang F Q, Huang X X, Zhang Y F, *et al.* Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions [J]. Ceramics International, 2000, **26**(1): 93-97.

[15] Cui C Y, Quan X, Chen S, *et al.* Adsorption and electrocatalytic dechlorination of pentachlorophenol on palladium-loaded activated carbon fibers[J]. Separation and Purification Technology, 2005, **47**(1-2): 73-79.

[16] Zheng S K, Yang Z F, Jo D H, *et al.* Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption[J]. Water Research, 2004, **38**(9): 2315-2322.

[17] Wang J L, Qian Y, Horan N, *et al.* Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass[J]. Bioresource Technology, 2000, **75**(2): 157-161.

[18] Han D M, Fang G Z, Yan X P. Preparation and evaluation of a molecularly imprinted sol-gel material for on-line solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of trace pentachlorophenol in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2005, **1100**(2): 131-136.

[19] Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **297**: 434-442.

[20] Martel B, Le Thuat P, Bertini S, *et al.* Grafting of Cyclodextrins onto Polypropylene Nonwoven Fabrics for the Manufacture of Reactive Filters. Study of the Sorption Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, **85**: 1771-1778.

[21] Genc-Fuhman H, Tjell J C, McConchie D. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud[J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**: 2428-2434.

[22] Terr-Hulscher T E M, Cornelissen G. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants- a review[J]. Chemosphere, 1996, **32**(4): 609-626.