



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305013

中图分类号 X703

文献标识码 A

陈锐, 马晓利, 王云. 重金属镉对污水生物膜吸附菲的影响机制[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3271-3279. [CHEN Rui, MA Xiaoli, WANG Yun. The influence mechanism of heavy metal cadmium on phenanthrene adsorption onto sewage biofilm[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(10): 3271-3279.]

## 重金属镉对污水生物膜吸附菲的影响机制

陈锐, 马晓利, 王云<sup>✉</sup>

新疆师范大学, 乌鲁木齐 830054

**摘要** 为了探究重金属镉(Cd)对污水生物膜吸附菲(phenanthrene, PHE)的影响及机制,以新疆乌鲁木齐某含油污水库生物膜为研究对象,通过对比有 Cd<sup>2+</sup>和无 Cd<sup>2+</sup>条件下,污水生物膜对 PHE 的吸附性能, Cd<sup>2+</sup>的存在对污水生物膜吸附 PHE 有促进作用。有 Cd<sup>2+</sup>和无 Cd<sup>2+</sup>条件下,在 pH=6、温度为 35 °C 时污水生物膜对 PHE 的吸附效果最好;吸附动力学和吸附等温线方程均符合拟二级动力学和 Langmuir 模型,说明吸附以单分子层的化学吸附为主,并且有 Cd<sup>2+</sup>时污水生物膜对 PHE 的最大吸附量比无 Cd<sup>2+</sup>时高出 21.8%。SEM、FTIR 和 XPS 的表征分析结果表明,有 Cd<sup>2+</sup>和无 Cd<sup>2+</sup>条件下污水生物膜表面与 PHE 发生作用的基团基本相同,吸附过程中的主要官能团为有机质中的羟基、羧基和酰胺基团。**关键词** 镉;菲;污水生物膜;吸附

污染物通常是以多种共存的形式被释放在生态系统中,一般具有伴生性和综合性<sup>[1]</sup>。因此,某一污染物在生态系统(土壤、水体、沉积物等)中的吸附行为必定会受到其他共存污染物的影响。共存的多环芳烃和重金属是环境中典型的 2 种污染物<sup>[2-3]</sup>。多环芳烃由 2 个或 2 个以上的碳和氢原子的聚合芳香烃环组成,其分子质量越大,水溶性越低,属于难降解的持久性有机污染物<sup>[4-5]</sup>。重金属-多环芳烃复合污染主要来源于家庭和工业废物不完全燃烧,直接或间接从空气和水中释放进入河流和土壤中<sup>[6]</sup>。根据重金属和多环芳烃与吸附剂结合方式的不同,重金属和多环芳烃之间可能存在的作用有互不影响、竞争吸附、共沉淀等<sup>[7]</sup>。二者在环境中的滞留会产生严重的生物毒性危及所有生物,并且研究发现复合污染的毒性机理也更加复杂。所以探究复合污染吸附影响机制刻不容缓。

生物膜能够有效结合重金属且对有机污染物具有较强的亲和力。水体生物膜由微生物和细胞外聚合物组成,通常存在于几乎所有水生环境系统中<sup>[8-9]</sup>。有研究<sup>[10-11]</sup>表明,生物膜对有机污染物(包括疏水性和亲水性)的吸附与生物膜的有机质含量呈线性相关,有机质部分被认为是影响生物膜吸附的一个重要因素。不同水体、不同季节生长的生物膜被认为是微量污染吸附的关键因素<sup>[12]</sup>。HUANG 等<sup>[13]</sup>研究发现生物膜对微量有机污染物的吸附机理较为复杂,吸附可由静电、阳离子交换和络合相互作用等多种机制参与。重金属对疏水性有机污染物的吸附存在争议,有研究<sup>[14]</sup>表明,重金属通过与疏水性有机污染物争夺吸附表面活性位点来抑制疏水性有机污染物的吸附。有研究表明,某些重金属如 Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>有助于芳香族有机化合物(多环芳香烃在木质碳<sup>[15]</sup>、蓝藻<sup>[16]</sup>和细菌<sup>[17]</sup>)的吸附。

目前,重金属和多环芳烃复合污染对生物膜吸附性能的影响机制仍不清楚。因此,本研究选取新疆乌鲁木齐市某含油污水库的生物膜,以镉 Cd(II)和菲(PHE)为重金属和 PAHs 的模型化合物,探究了污水生物膜在有 Cd<sup>2+</sup>和无 Cd<sup>2+</sup>条件下对 PHE 的吸附影响及机理,以期能为新疆含油污染水体中重金属-多环芳烃复合污染防治提供参考。

收稿日期: 2023-05-04; 录用日期: 2023-09-22

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目(52160023); 新疆维吾尔自治区高校科研计划项目(XJEDU2021Y034)

第一作者: 陈锐(1997—),女,硕士研究生,1781505457@qq.com; ✉通信作者: 王云(1984—),女,博士,讲师, wangyun6019@163.com

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要化学试剂包括 PHE、氯化钾、甲醇、盐酸、氢氧化钠均购自天津市北联精细化学品开发有限公司,均为 AR 级;叠氮化钠、硝酸镉购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,均为 AR 级。

主要仪器:101-2AB 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);AL204 分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);ZHTY-70V 恒温振荡器(上海知楚仪器有限公司);HITACHI U-3310 紫外光谱分析仪(天美科技有限公司)。

### 1.2 污水生物膜表征

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM7610FPlus, 日本)分析样品表面的形态、样貌等微观结构;采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27, 德国)用于分析样品的官能团结构,在  $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$  内进行测试;采用 X 射线光电子能谱(XPS, 赛默飞世尔, 美国)测定样品表面元素及其价态。

### 1.3 污水生物膜的培养及采集

于 2020 年 9 月采集了乌鲁木齐某石油污水库( $44^{\circ}11'24''\text{N}$ ,  $87^{\circ}42'27''\text{E}$ )的水样,在实验室模拟自然条件培养生物膜。采集的污水库污水作为培养生物膜的水体,采用不锈钢网瓶作为生物膜附着的基质,污水生物膜附着装置如图 1 所示。

将采集的污水样经孔径为  $0.45\ \mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤,以除去原水样中的悬浮杂质。将不锈钢网瓶使用 15% 的  $\text{HNO}_3$  溶液浸泡 24 h 后再用去离子水冲洗干净。随后把不锈钢网瓶放置于培养皿中,加入采集的污水进行培养,放置时尽量保证各位点的光照、水深和水体流态等环境条件相同,以避免除污染程度外其他环境因素的影响。向培养皿中滴加微量矿物盐溶液,以满足生物膜生长所需的各种无机盐。培养过程中,应定期向培养皿中添加培养所用污水库水样,以弥补因蒸发而减少的水分,确保培养装置始终浸没在水中。生物膜培养周期为 35 d。培养结束后,用无菌刷将生物膜从培养装置上刮至 250 mL 的锥形瓶中以供测试。

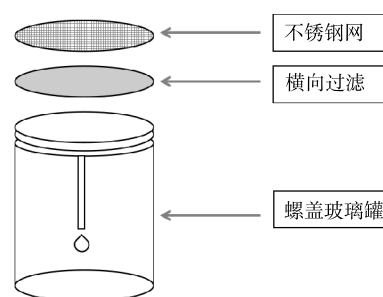


图 1 生物膜附着装置

Fig. 1 Biofilm attachment device

### 1.4 采样点水质测定分析

如表 1 所示,污灌区水体中氨氮、总氮含量远超国家地面水环境质量标准(GB 3838-02),COD 值和溶解氧均为国家 IV 类水体标准。

表 1 污灌区采样水质测定分析表

Table 1 Analysis table for water quality determination at sampling sites

项目	采样坐标	pH	溶解氧/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	氨氮/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	总氮/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	总磷/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
污灌区水体	$44^{\circ}11'24''\text{N}$ , $87^{\circ}42'27''\text{E}$	7.4	4.6	31	8.4	5.9	0.18
水环境质量标准(GB3838-02)IV类	—	6~9	3	30	1.5	1.5	0.3
超标倍数	—	—	0.53	0.03	4.6	2.93	—

### 1.5 吸附实验

在质量浓度为  $1.25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 PHE 背景溶液中,使用  $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的稀盐酸溶液与氢氧化钠调节溶液的 pH 至 3~10(间隔为 1 等量增加),考察 pH 对污水生物膜吸附 PHE 的影响;将干质量为 0.11 g 的污水生物膜加入到锥形瓶中密封,在  $25\ ^{\circ}\text{C}$  下,以  $200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  转速避光恒温振荡直到平衡后取样测定样品中的 PHE 含量。

在  $250\ \text{mL}\ 1.25\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  PHE 的背景溶液中,调节溶液的 pH 至 6.0,将干质量为 0.11 g 的污水生物膜加

入到锥形瓶中密封, 选取 15、25、35、45 °C 以 200 r·min<sup>-1</sup> 转速避光恒温振荡, 直到平衡后取样测定样品中的 PHE 含量, 以考察温度对污水生物膜吸附 PHE 的影响。

在 250 mL 1.25 mg·L<sup>-1</sup> PHE 的背景溶液中, 调节溶液的 pH 至 6.0, 将干质量为 0.11 g 的污水生物膜加入到锥形瓶中密封在 25 °C 下, 以 200 r·min<sup>-1</sup> 避光恒温振荡, 间隔一定时间取样, 取样时间分别为 5、15、30、60、90、120、240、360、480、600、1 200 min, 直到溶液中 PHE 的浓度不再发生明显变化。

在进行污水生物膜吸附 PHE 的等温线实验时, 分别配置 0.75、1.25、2.5、5、7.5 mg·L<sup>-1</sup> PHE 溶液 250 mL。分别调节溶液的 pH 至 6.0, 将干质量为 0.11 g 的污水生物膜加入到各锥形瓶中密封在 25 °C 下, 以 200 r·min<sup>-1</sup> 避光恒温振荡, 到 1 200 min 后取样测定各样品中的 PHE 含量。本组设置为无 Cd<sup>2+</sup> 组。

配置含有 5 mg·L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> 与一定量的 PHE 溶液至 250 mL, 此组为有 Cd<sup>2+</sup> 组, 重复上述实验; 上述实验均设置 3 组平行。将水样用 0.45 μm 有机膜过滤后待测, 其中 PHE 浓度使用紫外分光光度计进行测定, 波长为 251 nm。

## 1.6 数据分析

污水生物膜对 PHE 平衡吸附量根据式 (1) 进行计算, 采用拟一级 (式 (2)) 和拟二级动力学方程 (式 (3)) 对所得实验结果进行拟合, 采用 Langmuir (式 (4)) 和 Freundlich 模型 (式 (5)) 拟合平衡吸附数据。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

式中:  $q_e$  为平衡吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $M$  吸附剂质量, g;  $V$  水溶液体积, L;  $C_0$  为吸附溶液中的初始浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $C_e$  为吸附溶液中的平衡浓度, mg·L<sup>-1</sup>。

$$y = a(1 - e^{-bx}) \quad (2)$$

式中:  $a$ 、 $b$  为常数;  $x$  为吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $y$  为拟合后污水生物膜吸附 PHE 的含量, mg·g<sup>-1</sup>。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{Kq_e^2} \quad (3)$$

式中:  $k$  为吸附速率常数, g·(mg·h)<sup>-1</sup>;  $q_t$  和  $q_e$  分别是时间  $t$  时对 PHE 的吸附量和平衡吸附量, mg·g<sup>-1</sup>。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

式中:  $q_m$  是最大吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $K_L$  为吸附平衡常数。

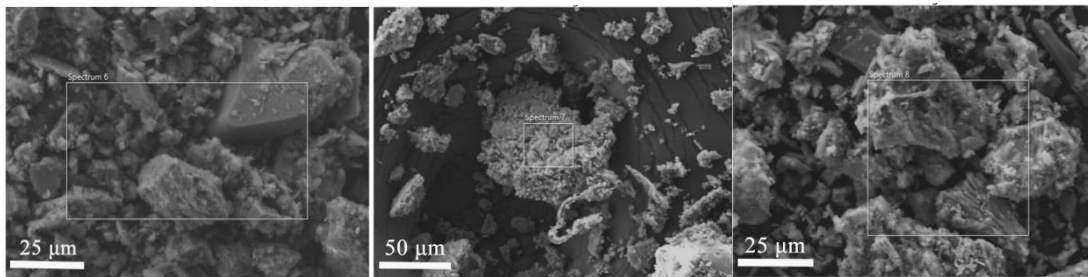
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

式中:  $q_e$  是平衡吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $n$ 、 $K_F$  分别为方程式中常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污水生物膜表征

污水生物膜吸附前后扫描电镜图如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出, 污水生物膜为表面粗糙片状且含有絮状结构。由图 2(b) 和图 2(c) 可见, 在有 Cd<sup>2+</sup> 和无 Cd<sup>2+</sup> 条件下吸附 PHE 后, 污水生物膜表面颗粒和粗糙度



(a) 污水生物膜(SEM)

(b) 无Cd<sup>2+</sup>吸附PHE后(SEM)

(c) 有Cd<sup>2+</sup>吸附PHE后(SEM)

图 2 污水生物膜吸附前后扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of sewage biofilm before and after adsorption

均有所增加。有  $\text{Cd}^{2+}$  存在下污水生物膜表面颗粒堆积更明显, 表明  $\text{Cd}^{2+}$  的存在有利于污水生物膜对 PHE 的吸附。这可能是因为金属离子容易被生物膜中固相有机质吸附, 并以键桥的方式结合固相载体介质中的溶解性有机物, 进而使污水生物膜表面有机质含量增多。

图 3 为污水生物膜吸附前后红外光谱图。由图 3 可知, 有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜吸附 PHE 后, 吸收峰的位置和强度均发生变化。3 400  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{OH}$  伸缩振动峰, 吸附 PHE 后此峰的强度减弱并且发生了偏移, 表明  $-\text{OH}$  与 PHE 发生化学键合导致官能团被掩蔽。在 2 980  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰是芳香族的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰, 吸附 PHE 后强度减弱, 表明 PHE 和污水生物膜发生化学键合。在有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜吸附 PHE 后, 1 650  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰, 峰强减弱。吸附 PHE 后, 在 1 420  $\text{cm}^{-1}$  处苯环的骨架振动峰增强, 说明 PHE 被成功附着在污水生物膜上。有  $\text{Cd}^{2+}$  存在的条件下, 污水生物膜吸附 PHE 后, 在 1 930  $\text{cm}^{-1}$  处出现的弱峰为苯环  $\text{C}-\text{H}$  面外弯曲振动峰。在无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜吸附 PHE 后, 1 120  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{C}-\text{O}$  键的伸缩振动峰强度有所减弱, 可能是蛋白质中酰胺的  $\text{C}-\text{O}$  键参与了反应<sup>[18-19]</sup>。735  $\text{cm}^{-1}$  和 820  $\text{cm}^{-1}$  处是苯环的面外变形振动峰, 在有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜吸附 PHE 后此峰均增强, 表明与苯环相关的质子键发生变化<sup>[20]</sup>。这进一步证实污水生物膜与 PHE 的苯环发生了化学键合, 并且 PHE 分子在污水生物膜上的吸附主要通过  $\pi-\pi$  键相互作用, 因为 PHE 分子富含  $\pi$  电子, 具有较高的电子供体性质。在有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜吸附 PHE 前后, 污水生物膜上发生反应的化学基团基本相同, 污水生物膜与 PHE 结合的主要基团是  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  和酰胺基团。

图 4(a) 为污水生物膜吸附 PHE 前后 XPS 谱图。可以看出, 吸附前后, 有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜的特征区域变化均不大, 说明 PHE 并未破坏污水生物膜的结构。此外, 有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜吸附 PHE 后的 O、C 含量有所增加, 这是污水生物膜中的  $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  等键与 PHE 的化学键合所致。进一步说明污水生物膜与 PHE 发生反应的主要基团可能为  $\text{C}=\text{O}$  和酰胺基团。

污水生物膜吸附前的 C 元素 XPS 分析结果如图 4(b) 所示。C1s 光谱显示了 C 原子的 3 个可能环境峰, 分别为  $\text{C}-\text{C}$  或  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  和  $\text{C}=\text{N}$ 。286.22 eV 对应  $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  或  $\text{C}=\text{N}$  的吸收峰, 归属于酰胺或胺类物质。在 288.30 eV 处的峰对应  $\text{C}=\text{O}$  或  $-\text{COO}$ , 归属于羧酸或羰基。有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下污水生物膜吸附 PHE 后的 C 元素 XPS 分析结果如图 4(c) 和 4(d) 所示。发现  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  的结合能, 相比吸附前强度均发生了变化。有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下污水生物膜吸附 PHE 后  $\text{C}-\text{O}$  和  $\text{C}=\text{O}$  贡献均增多, 而  $\text{C}-\text{C}$  或  $\text{C}=\text{C}$  的贡献减小。这表明吸附主要发生在  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{N}$  上。

## 2.2 pH 对污水生物膜吸附 PHE 的影响

不同 pH 对 PHE 的吸附影响如图 5 所示。在  $\text{pH}=3\sim 10$ , 在无  $\text{Cd}^{2+}$  和有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜对 PHE 的吸附有着相似的趋势。在  $\text{pH}<5$  和  $\text{pH}>8$  时, 吸附能力变弱。在  $\text{pH}=6$  时, 有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下, 污水生物膜吸附 PHE 的最大吸附量分别为  $1.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $1.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 最大吸附率分别为 58.2% 和 56.5%; 在  $\text{pH}=10$  时, 最大吸附量分别为  $0.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 吸附率为 29.7% 和 25.7%。由此可见, 随着 pH 的升高, 污水生物膜吸附 PHE 的效率明显下降, 容易受到 pH 的影响。这是因为生物膜中的基团使污水偏酸性, 在酸性条件下, 生物膜中的有机质更容易与 PHE 进行结合。在  $\text{pH}=4\sim 7$  时,  $\text{Cd}^{2+}$  的存在对污水生物膜吸附 PHE 无明显差异。同时有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下污水生物膜吸附 PHE 后,  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度明显减小。随 pH 的增大,  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度逐渐减小且使污水生物膜对 PHE 的吸附效果逐渐增强, 在 pH 为 6 时  $\text{Cd}^{2+}$  质量浓度最降到最低, 为  $1.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 此时有  $\text{Cd}^{2+}$  对污水生物膜吸附 PHE 有最大影响。这证实了  $\text{Cd}^{2+}$  会与污水生

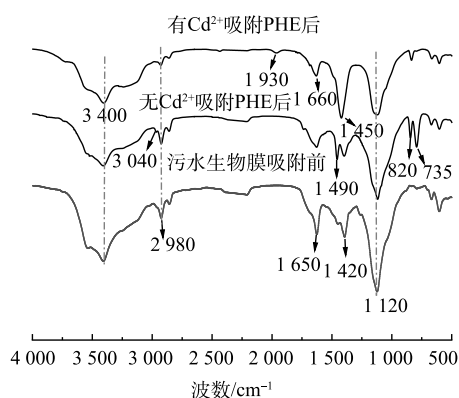


图 3 污水生物膜吸附前后的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of sewage biofilm before and after adsorption

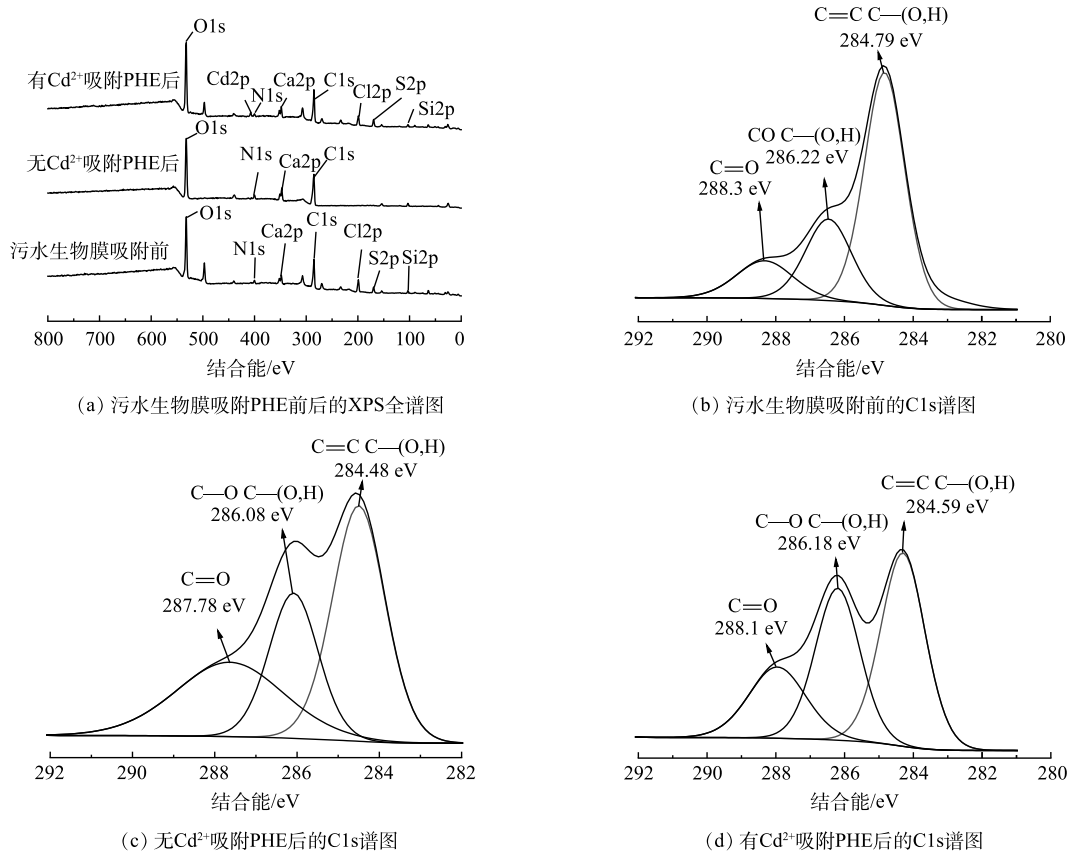


图 4 污水生物膜吸附前后 XPS 和 C1s 图谱

Fig. 4 XPS and C1s profiles of sewage biofilm before and after adsorption

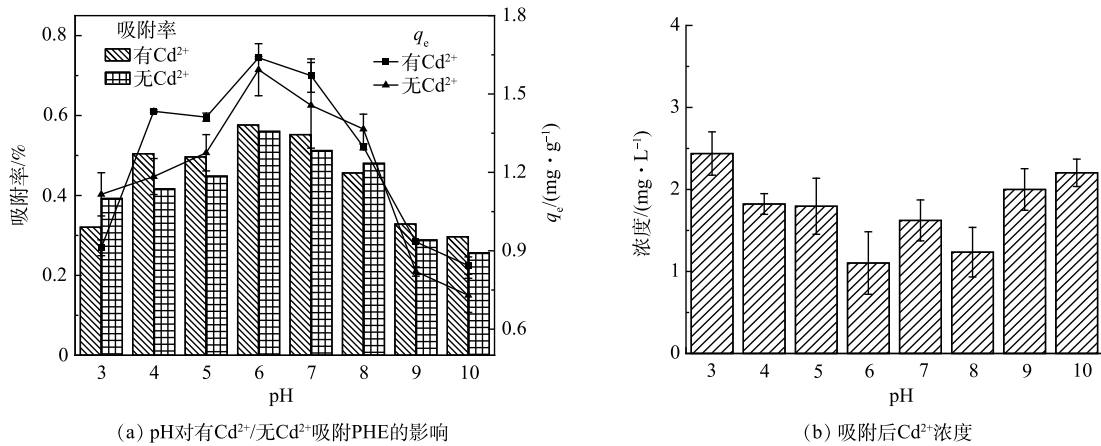


图 5 pH 对污水生物膜吸附 PHE 的吸附量与吸附率影响

Fig. 5 Effect of pH on the adsorption amount and rate of PHE adsorption onto sewage biofilm

物膜中的固相有机质进行反应。

### 2.3 温度对污水生物膜吸附 PHE 的影响

温度对污水生物膜吸附 PHE 的影响结果如图 6 所示，在 15~35 ℃、有 Cd<sup>2+</sup>和无 Cd<sup>2+</sup>条件下，污水生物膜对 PHE 的吸附量均随温度升高而增大。这是由于低温时生物膜中的活性因子即酶活性较低，从而导致生物膜对 PHE 的吸附量较低。在 45 ℃ 时，有 Cd<sup>2+</sup>组，污水生物膜吸附量下降较明显；无 Cd<sup>2+</sup>组，吸附量相比较趋于平缓。有 Cd<sup>2+</sup>条件下污水生物膜吸附 PHE 后，Cd<sup>2+</sup>浓度明显减小。随温度的升高，Cd<sup>2+</sup>质量浓

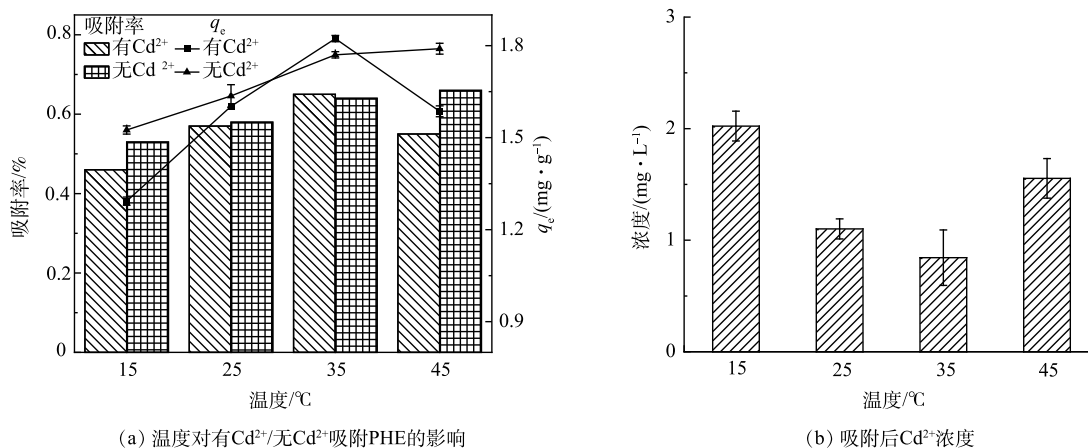


图6 温度对污水生物膜吸附 PHE 的吸附量与吸附率影响

Fig. 6 Effect of temperature on the adsorption amount and rate of PHE adsorption onto sewage biofilm

度逐渐减小,而在 45 °C 时 Cd<sup>2+</sup>质量浓度相比较于 25 °C 和 35 °C 有明显增高。35 °C 时 Cd<sup>2+</sup>质量浓度最低至 0.84 mg·L<sup>-1</sup>, 此时有 Cd<sup>2+</sup>组污水生物膜吸附 PHE 的吸附量最大,为 1.82 mg·g<sup>-1</sup>, 并且有 Cd<sup>2+</sup>组中污水生物膜吸附 PHE 的能力均强于无 Cd<sup>2+</sup>组,在 15、25 和 45 °C 时, Cd<sup>2+</sup>的存在对污水生物膜吸附 PHE 均有促进作用。可能主要有 2 点原因:一方面,因为金属离子容易被生物膜中固相有机质吸附,并以键桥作用结合固相载体介质的溶解性有机物,进而有机质含量增多,促进了污水生物膜对 PHE 的吸附;另一方面,离子强度的增加可以压缩生物膜表面双电层,使得有机质结构发生变化,从而增强了污水生物膜对 PHE 的吸附<sup>[21-22]</sup>。

#### 2.4 吸附动力学实验分析

由图 7 可知,有 Cd<sup>2+</sup>和无 Cd<sup>2+</sup>条件下,在污水生物膜吸附 PHE 的过程中,在前 120 min 内,对 PHE 吸附属于快速吸附,吸附量随时间的延长而增大,在 240 min 左右时,吸附曲线趋于平缓,1 200 min 时吸附达到平衡。在无 Cd<sup>2+</sup>条件下,污水生物膜对 PHE 的最大吸附量为 1.6 mg·g<sup>-1</sup>,吸附率为 56.5%;而在有 Cd<sup>2+</sup>时则为 1.64 mg·g<sup>-1</sup>,吸附率为 58.2%,有 Cd<sup>2+</sup>条件下污水生物膜对 PHE 的吸附率比无 Cd<sup>2+</sup>高 1.7%,二者相差不大。采用拟一级、拟二级动力学方程对污水生物膜吸附 PHE 过程进行拟合,拟合结果如表 2 所示。

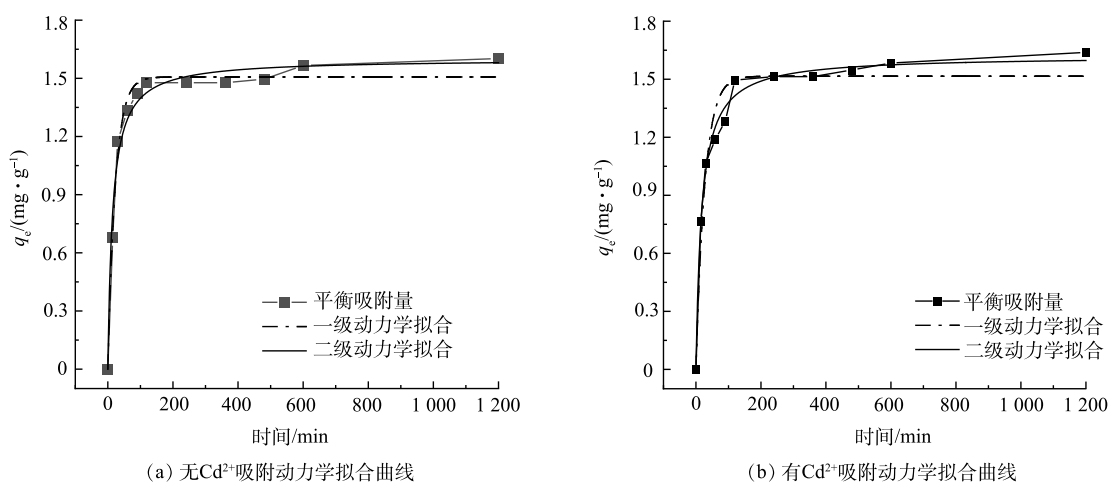


图7 污水生物膜对 PHE 的动力吸附及模型拟合

Fig. 7 Adsorption kinetics of PHE on sewage biofilms and the model fitting

拟一级动力学模型代表快速吸附阶段,为物理吸附过程。由表 2 可见,污水生物膜在有 Cd<sup>2+</sup>和无 Cd<sup>2+</sup>时吸附 PHE 均可用拟二级动力学更好地拟合。在无 Cd<sup>2+</sup>条件下,污水生物膜对 PHE 的拟合最大吸附量

为  $1.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下，吸附量为  $1.62 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于该过程遵循拟二级动力学模型，说明污水生物膜主要通过化学作用将 PHE 与污水生物膜表面官能团键合在一起。添加  $\text{Cd}^{2+}$  可促进污水生物膜对 PHE 的吸附，这是由于污水生物膜中微生物表面与  $\text{Cd}^{2+}$  之间的静电吸引比微生物表面与 PHE 之间的范德华力更强，重金属占据了微生物表面 PHE 的吸附区域，随着金属阳离子集中在微生物表面，微生物逐渐被中和，而微生物表面的亲水性降低，这促进了污水生物膜对 PHE 的吸附。

此外，由于阳离子— $\pi$  键的相互作用，PHE 被聚集到  $\text{Cd}^{2+}$  上，从而促进污水生物膜对 PHE 的吸附<sup>[23]</sup>。

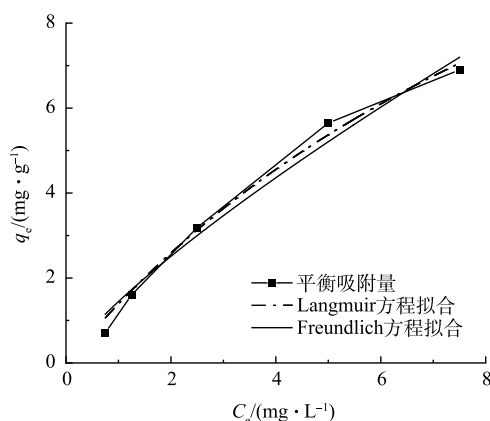
### 2.5 吸附等温实验分析

由图 8 可知，在有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  时，随着 PHE 浓度的升高，污水生物膜对 PHE 的吸附量逐渐增大，且呈非线性增长，但随着 PHE 浓度的继续增加，吸附量逐渐趋于平缓。由 Freundlich 拟合方程可以得出，吸附等温线呈现倒 L 型，这表明随着初始浓度的增加，吸附等温线斜率减小，说明污水生物膜上吸附单层位点被 PHE 覆盖，膜上吸附位点减少，导致吸附量会随着 PHE 初始浓度的增加而降低。Langmuir、Freundlich 方程的拟合结果如表 3 所示。由表 3 可见，Langmuir 方程更符合等温状态下污水生物膜对

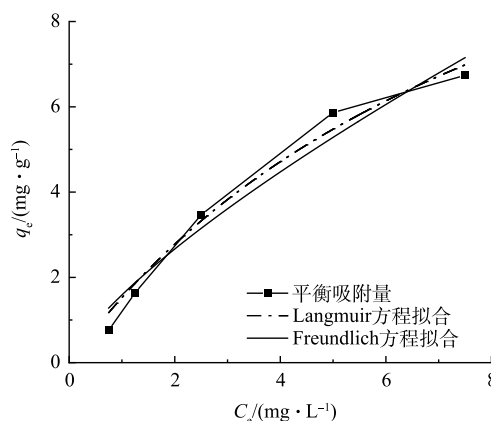
表 2 污水生物膜吸附 PHE 的拟一级动力学及拟二级动力学参数

Table 2 Parameters of pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetics fitting PHE adsorption onto sewage biofilm

有(无) $\text{Cd}^{2+}$	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	$a$	$b$	$R^2$	$q$	$k$	$R^2$
无 $\text{Cd}^{2+}$	1.507	0.043	0.986 2	1.60	0.043	0.989 9
有 $\text{Cd}^{2+}$	1.515	0.037	0.955 7	1.62	0.035	0.990 1



(a) 无 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附等温拟合线



(b) 有 $\text{Cd}^{2+}$ 吸附等温拟合线

图 8 污水生物膜对 PHE 的等温吸附及模型拟合

Fig. 8 Adsorption isotherms of PHE on sewage biofilms and the model fitting

PHE 吸附过程。在无  $\text{Cd}^{2+}$  和有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下，Langmuir 方程的相关系数  $R^2$  分别为 0.988 4 和 0.977 5，相关度均较高，这说明无  $\text{Cd}^{2+}$  和有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下，污水生物膜吸附 PHE 均是单层吸附。采用 Langmuir 方程拟合，污水生物膜中无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下其最大吸附量为  $15.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下其最大吸附量为  $18.91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；在有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下时，污水生物膜对 PHE 的最大吸附量比无  $\text{Cd}^{2+}$  时高出 21.8%。

### 3 结论

1) 发现有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下污水生物膜对 PHE 的吸附有一定促进作用，且有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下污水生物膜吸附 PHE 的吸附效率高于无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下。在  $\text{pH}=6$ 、温度为  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  时有  $\text{Cd}^{2+}$  条件下污水生物膜对 PHE 的吸附效

表 3 生物膜吸附 PHE 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附拟合参数

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich adsorption model fitting PHE adsorption onto sewage biofilm

有(无) $\text{Cd}^{2+}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$k$	$q$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
无 $\text{Cd}^{2+}$	0.109	15.53	0.988 4	1.588	1.339	0.974 6
有 $\text{Cd}^{2+}$	0.079	18.91	0.977 5	1.445	1.255	0.953 4

果最好,最大吸附量为  $1.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) 拟合动力学和吸附等温线模型显示,有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下污水生物膜吸附 PHE 均符合单分子层的化学吸附,且吸附前后污水生物膜的 SEM 和 FT-IR 表征结果均无明显差异,而 XPS 表征发现污水生物膜吸附 PHE 后 O、C 含量有所增加,表明吸附主要发生在污水生物膜表面的  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{N}$  上。

3) 有  $\text{Cd}^{2+}$  和无  $\text{Cd}^{2+}$  条件下污水生物膜对 PHE 的吸附机理主要有  $\pi-\pi$  键和阳离子- $\pi$  键相互作用。

#### 参考文献

- [1] 杨悦锁,陈煜,李盼盼,等.土壤、地下水中重金属和多环芳烃复合污染及修复研究进展[J].化工学报,2017,68(6):2219-2232.
- [2] CHEN R, ZHANG Q, CHEN H, et al. Source apportionment of heavy metals in sediments and soils in an interconnected river-soil system based on a composite fingerprint screening approach[J]. Journal of Hazardous Materials. 2021, 411(5): 125125.
- [3] AL S A, DEBADE X, CHEEBBO G, et al. Contribution of atmospheric dry deposition to stormwater loads for PAHs and trace metals in a small and highly trafficked urban road catchment[J]. Environmental Science and Pollution Research. 2017, 24(34): 26497-26512.
- [4] ABDEL-SHAFY H I, MANSOUR M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation - Science Direct[J]. Egyptian Journal of Petroleum. 2016, 25(1): 107-123.
- [5] OKERE U V, SEMPLE K T. Biodegradation of PAHs in 'pristine' soils from different climatic regions[J]. Journal of Bioremediation & Biodegradation. 2012, 1(2): 1-11.
- [6] WU S, ZHOU S, BAO H, et al. Improving risk management by using the spatial interaction relationship of heavy metals and PAHs in urban soil[J]. Journal of Hazardous Materials. 2019, 364(15): 108-116.
- [7] 李兴国,张克峰,刘雷,等.镉存在条件下湖泊表层沉积物对菲的吸附[J].净水技术,2020,39(10):155-161.
- [8] 宋娜.自然水体生物膜对菲、林丹和氧氟沙星的吸附特征及机制研究[D].吉林:吉林大学,2018.
- [9] WANG L, HUA X Y, ZHANG L, et al. Influence of organic carbon fractions of freshwater biofilms on the sorption for phenanthrene and ofloxacin: The important role of aliphatic carbons[J]. Science of the Total Environment. 2019, 685: 818-826.
- [10] DONG D, LI L, ZHANG L, et al. Effects of lead, cadmium, chromium, and arsenic on the sorption of lindane and norfloxacin by river biofilms, particles, and sediments[J]. Environmental Science & Pollution Research International. 2017, 25(1): 1-11.
- [11] HUA X, GUO Z, LAN X. Evidence for a mutual effect of biofilms, suspended particles and sediments on DDT sorption[J]. Environmental Chemistry Letters. 2012, 10(4): 407-411.
- [12] HUA X Y, DONG D M, DING X O, et al. Pb and Cd binding to natural freshwater biofilms developed at different pH: the important role of culture pH[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2013, 20(1): 413-420.
- [13] HUANG P, GE C, FENG D, et al. Effects of metal ions and pH on ofloxacin sorption to cassava residue-derived biochar[J]. Science of the Total Environment. 2018, 616: 1384-1391.
- [14] TAO, YU Q, YAO, et al. Effects of Heavy Metals on the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Microcystis aeruginosa[J]. Journal of Environmental Quality. 2014, 43(6): 1953-1962.
- [15] KONG Q, WU H, LEI L, et al. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with phenol in coking wastewater treatment system: Interaction and engineering significance[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628ent, 2018, 62.
- [16] TAO Y Q, LI W, XUE B, et al. Different effects of copper (II), cadmium (II) and phosphate on the sorption of phenanthrene on the biomass of cyanobacteria[J]. Journal of Hazardous Materials. 2013, 261(5/6): 21-28.
- [17] TAO K L, ZHAO S, GAO P, et al. Impacts of Pantoea agglomerans strain and cation-modified clay minerals on the adsorption and biodegradation of phenanthrene[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 161: 237-247.
- [18] CHEN W, HABIUL N, LIU X Y, et al. FT-IR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology. 2015, 49(4): 2052-2058.
- [19] WEI D, LI M T, WANG X, et al. Extracellular polymeric substances for Zn (II) binding during its sorption process onto aerobic granular sludge[J]. Journal of Hazardous Materials. 2016, 301(1): 407-415.
- [20] TARAFDAR A, SARKAR T K, CHAKRABORTY S, et al. Biofilm development of *Bacillus thuringiensis* on MWCNT buckypaper adsorption-synergic biodegradation of phenanthrene[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018, 157(8): 327-334.
- [21] 吴文伶.离子型化合物对菲吸附解吸影响研究[D].天津:南开大学,2010.
- [22] 徐仁扣,李九玉,姜军.可变电荷土壤中特殊化学现象及其微观机制的研究进展[J].土壤学报,2014,51(2):207-215.
- [23] ZHANG W, ZHUANG L, YUAN Y, et al. Enhancement of phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium[J]. Chemosphere. 2011, 83(3): 302-310.

(责任编辑:曲娜)



## The influence mechanism of heavy metal cadmium on phenanthrene adsorption onto sewage biofilm

CHEN Rui, MA Xiaoli, WANG Yun\*

Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China

\*Corresponding author, E-mail:[wangyun6019@163.com](mailto:wangyun6019@163.com)

**Abstract** To explore the effect and mechanism of cadmium (Cd) on phenanthrene (PHE) adsorption onto sewage biofilm, Urumqi oil reservoir biofilm was taken as the research object, then the PHE adsorption performance onto the sewage biofilm was compared with and without Cd<sup>2+</sup>. The results showed that PHE adsorption onto the sewage biofilm was promoted in the presence of Cd<sup>2+</sup>. Whether with or without Cd<sup>2+</sup>, the best PHE adsorption effect onto the sewage biofilm occurred at pH 6 and 35 °C. The simulated kinetics and isotherm equations were consistent with the pseudo-second-order kinetics and Langmuir model, indicating that the adsorption is dominated by the chemisorption of monolayers, and the maximum PHE adsorption amount with Cd<sup>2+</sup> was 21.8% higher than that in the absence of Cd<sup>2+</sup>. The result of SEM, FTIR, and XPS characterization indicated that the groups on the sewage biofilm surface absorbing PHE with or without Cd<sup>2+</sup> were basically same, and the main functional groups in organics were hydroxyl, carboxyl, and amide ones.

**Keywords** cadmium; phenanthrene; sewage biofilm; adsorption