

铝改性秸秆生物质炭去除水体中的大肠杆菌^①

钱薇^{1,2}, 赵安珍¹, 刘兆东¹, 王如海¹, 唐昊治¹, 俞元春^{2*}, 徐仁扣^{1*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 南京林业大学南方现代林业协同创新中心, 南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037)

摘要: 用一次平衡实验和柱淋溶实验研究了秸秆生物质炭和铝改性秸秆生物质炭对水中大肠杆菌的吸附量和去除率。结果表明, 未改性秸秆生物质炭对大肠杆菌的吸附量很低, 铝改性秸秆生物质炭对大肠杆菌有很高的吸附容量和去除率, 0.6 mol/L Al(III) 改性生物质炭对大肠杆菌的去除效果优于 0.3 mol/L Al(III) 改性生物质炭。当大肠杆菌浓度低于 0.63 mg/ml 时, 铝改性大豆秸秆炭对大肠杆菌的去除率达 100%, 铝改性花生秸秆炭和铝改性稻草炭对大肠杆菌的去除率在 96% 和 90% 以上。0.5 mg/ml 的大肠杆菌悬液通过装有 2 g 铝改性稻草炭的淋溶柱, 每次收集 10 ml 淋出液, 共收集 152 次, 大部分淋出液中大肠杆菌浓度小于 0.02 mg/ml, 大肠杆菌去除率在 95% 以上。因此, 铝改性生物质炭可用于水体中大肠杆菌的去除。

关键词: 秸秆生物质炭; 铝改性生物质炭; 大肠杆菌; 吸附; 去除

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A

大肠杆菌是水体中常见的致病微生物, 饮用含大肠杆菌的水影响人和动物的健康。我国 2006 年颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中专门规定了总大肠杆菌和耐热大肠杆菌的指标。因此, 有效去除水体中的大肠杆菌对保障饮水安全具有重要意义。

生物质炭是由植物生物质在完全或部分缺氧的情况下经热解炭化产生的一类高度芳香化难溶性固态物质^[1]。我国农业生产中每年都产生大量农作物秸秆等农业废弃物, 将这些农业有机废弃物经过厌氧低温热解可制备成秸秆生物质炭, 它是一种优良的吸附剂和土壤改良剂^[2-4]。生物质炭表面一般带负电荷^[5]; 细菌的大小在微米级, 它主要以胶体颗粒状悬浮于水体中, 其表面也带负电荷^[6-7]。因此, 带负电荷的生物质炭与带负电荷的细菌之间存在静电排斥力, 只有当两者之间的范德华引力大于静电斥力时才能发生吸附作用; 另一方面, 酸性条件下铁铝氧化物表面一般带正电荷, 因此细菌在铁铝氧化物表面可发生很强的吸附作用^[6-8], 富含铁铝氧化物的可变电荷土壤对细菌也有很高的吸附容量^[9-10]。如能用铁铝离子对生物质炭进行表面改性, 应可提高生物质炭对细菌的吸附能力。本文用 Al(III) 对 3 种秸秆生物质炭进行改性, 比较了改性前后生物质炭对大肠杆菌的吸附作用的变化,

研究结果可为水体中细菌去除方法的建立提供参考。

1 材料与方法

1.1 改性生物质炭的制备

试验用大豆秸秆、花生秸秆和稻草均采自江苏南京。分别将风干、粉碎过 0.83 mm 孔径筛的秸秆装入陶瓷坩埚中, 轻轻压实, 盖好后放入马弗炉中, 按 20 °C/min 的速度将温度升至 350 °C, 保持 225 min, 待马弗炉冷却至室温, 取出炭化产物, 磨细过 0.25 mm 孔径筛备用^[11]。

铝改性秸秆生物质炭的制备步骤如下: 在磁力搅拌条件下将 20 g 生物质炭添加到 200 ml 初始浓度为 0.3 mol/L 的 AlCl₃ 溶液中, 再用 0.5 mol/L NaOH 将 pH 调至 7.0, 维持 2 h。于 25 °C 恒温培养箱中放置 48 h 后离心分离, 用去离子水洗涤 1 次, 再用酒精洗至无 Cl⁻^[8]。室温下风干、磨细过 0.25 mm 筛。用相同方法将生物质炭与 0.6 mol/L 的 AlCl₃ 溶液反应制备 0.6 mol/L 铝改性生物质炭。

1.2 Zeta 电位测量

称取过 0.04 mm 筛的 0.050 g 生物质炭和改性生物质炭于 250 ml 锥形瓶中, 分别加入 0.1 mmol/L

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571233, 31670615, 31270664)资助。

* 通讯作者(rkxu@issas.ac.cn; ycyu@njfu.edu.cn)

作者简介: 钱薇 (1968—), 女, 江苏南京人, 高级工程师, 主要从事土壤分析及相关研究。E-mail: wqian@issas.ac.cn

NaNO₃ 溶液 200 ml 以制备悬液。将悬液用超声波分散 1 h, 分置于 6 个 100 ml 塑料瓶中, 用 HNO₃ 和 NaOH 调节 pH 至 4.0 ~ 9.0, 待 pH 稳定后, 在恒温下放置 24 h, 用 Zeta 电位仪(ZetaPlus, Brookhaven Instruments, New York, USA)测定胶体悬液的 Zeta 电位^[12]。

1.3 细菌处理

供试菌株为大肠杆菌(*Escherichia. coli*, 编号: 1.2389), 购买自中国科学院微生物研究所菌种保藏中心。细菌培养及收集过程如下: 37 °C 下在牛肉膏蛋白胨培养基中振荡培养 15.5 h, 在 8 000 g 下离心获得菌体, 然后用去离子水洗涤 3 次, 最后将细菌起悬, 分散后用紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司, UV-3000)在 420 nm 处调节悬液中细菌的浓度使吸光度为 1.2, 此时菌液的浓度为 2.5 mg/ml, 细菌的数量大约为 1.144×10^9 cfu/ml, 细菌的重量为鲜重^[7,13]。然后将细菌悬液稀释成 0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 mg/ml, 分别测定它们的吸光度制作细菌浓度与吸光度的标准曲线。

1.4 改性前后生物质炭对大肠杆菌吸附量比较

吸附实验: 称取 30 mg 生物质炭或改性生物质炭, 分别加入 10、12.5、15、17.5、20、22.5 和 25 ml 起悬菌液, 用去离子水和 NaCl 溶液将溶液总体积调至 30 ml, 背景电解质浓度为 1 mmol/L NaCl, pH 调节至 6.0 左右。25 °C、20 r/min 旋转振荡 70 min 后, 往离心管底部加入 3 ml 蔗糖溶液(质量浓度 60%), 在 4 000 g 下离心分离, 吸取上层溶液, 用分光光度计测定未被吸附的细菌的吸光度, 由加入细菌量与平衡液中未被吸附的细菌量之间的差值计算生物质炭对细菌的吸附量^[13]。

1.5 淋溶条件下改性生物质炭对大肠杆菌的去除效果

在内径 2 cm、长 9 cm 的玻璃淋溶柱底部铺一层尼龙布, 在尼龙布上均匀铺 3 g 20 目石英砂, 再铺 2 g 60 目的石英砂, 然后在石英砂上部均匀装入 2 g 铝改性稻草炭, 在稻草炭上部铺一层尼龙布。用蠕动泵从淋溶柱上部均匀加入含 0.5 mg/ml 大肠杆菌的水, 从淋溶柱底部收集淋出液, 每 10 ml 为一次采样。用分光光度法测得淋出液中大肠杆菌的浓度, 计算大肠杆菌的去除率。

2 结果与讨论

2.1 铝改性前后生物质炭对大肠杆菌的吸附量与去除率

图 1 为大肠杆菌在未改性大豆秸秆炭和铝改性

大豆秸秆炭表面的吸附量。大肠杆菌在未经改性的大豆秸秆炭表面的吸附量较低, 但经过铝改性后, 大肠杆菌在生物质炭表面的吸附量显著提高。0.6 mol/L Al(III) 改性的大豆秸秆炭表面大肠杆菌的吸附量显著高于 0.3 mol/L Al(III) 改性的大豆秸秆炭, 因此用 0.6 mol/L Al(III) 改性秸秆生物质炭所获得的吸附剂对大肠杆菌的吸附效果更好。生物质炭对大肠杆菌的吸附量也随大肠杆菌浓度的增加而增加。根据图 1 中的吸附量和平衡浓度可计算生物质炭对大肠杆菌的去除率, 当大肠杆菌初始浓度小于 0.63 mg/ml 时, 0.6 mol/L Al(III) 改性大豆秸秆炭对大肠杆菌的去除率均达 100%; 大肠杆菌初始浓度为 0.83 mg/ml 时, 0.6 mol/L Al(III) 改性大豆秸秆炭对大肠杆菌的去除率也达 96%。在上述浓度范围内, 未改性大豆秸秆炭对大肠杆菌的去除率在 55% ~ 78%, 远低于铝改性大豆秸秆炭。虽然未改性生物质炭表面带负电荷, 对同样带负电荷的大肠杆菌存在静电排斥力, 但由于两者之间存在范德华引力(分子间作用力), 当后者大于前者时, 生物质炭能够吸附一定量的大肠杆菌。但与 Al(III) 改性生物质炭相比, 其对大肠杆菌的吸附量要低得多。

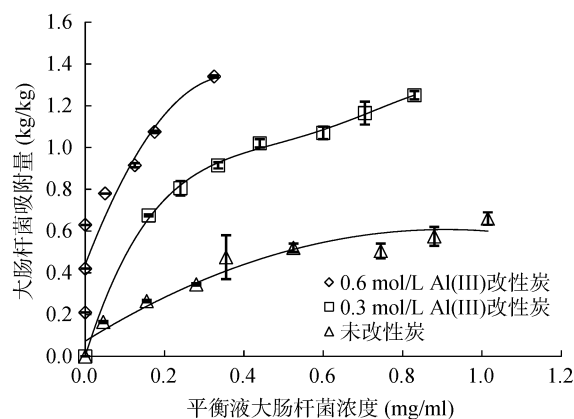


图 1 未改性和不同初始浓度铝改性的大豆秸秆炭对不同初始浓度大肠杆菌吸附量的比较

Fig. 1 Adhesion of *Escherichia coli* at different initial concentrations by soybean straw biochar and Al(III)-modified soybean straw biochar

0.6 mol/L Al(III) 对花生秸秆炭进行改性, 所获得的铝改性花生秸秆炭对大肠杆菌的吸附量列于图 2。与 0.6 mol/L Al(III) 改性的大豆秸秆炭相似, 铝改性花生秸秆炭对大肠杆菌也有很高的吸附量, 而未改性花生秸秆炭对大肠杆菌的吸附量很小。当大肠杆菌的初始浓度低于 0.42 mg/ml 时, 铝改性花生秸秆炭对大肠杆菌的去除率达 100%; 当大肠杆菌初始浓度为 0.63 mg/ml 时, 铝改性花生秸秆炭对大肠

杆菌去除率达 96%。在上述浓度范围内,未改性花生秸秆炭对大肠杆菌的去除率在 11%~30%。因此,铝改性花生秸秆炭对水中大肠杆菌有很高吸附量和去除率。

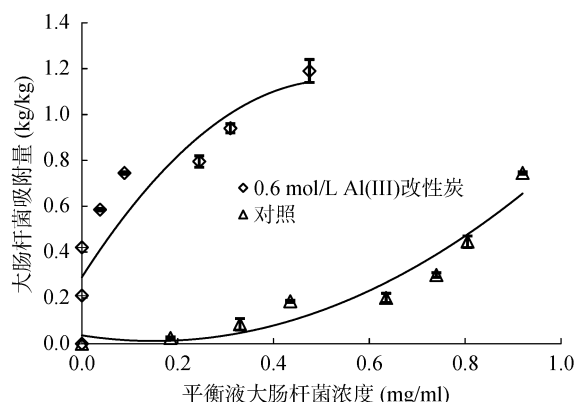


图 2 未改性和铝改性花生秸秆炭对不同初始浓度大肠杆菌的吸附量

Fig. 2 Adhesion of *Escherichia coli* at different initial concentrations by peanut straw biochar and Al(III)-modified peanut straw biochar

进一步用 0.6 mol/L Al(III) 对稻草炭进行改性,并研究铝改性稻草炭对大肠杆菌的吸附量。结果表明,在较低初始浓度下,铝改性稻草炭对大肠杆菌的吸附量虽略低于铝改性大豆秸秆炭和铝改性花生秸秆炭,但仍比未改性稻草炭对大肠杆菌的吸附量高得多(图 3)。从图 3 中计算稻草炭和铝改性稻草炭对大肠杆菌的去除率,当大肠杆菌的初始浓度小于 0.63 mg/ml 时,铝改性稻草炭对大肠杆菌的去除率在 90% 以上,但未改性稻草炭对大肠杆菌的去除率不超过 28%。因此,铝改性稻草炭对大肠杆菌也有很好的去除效果。

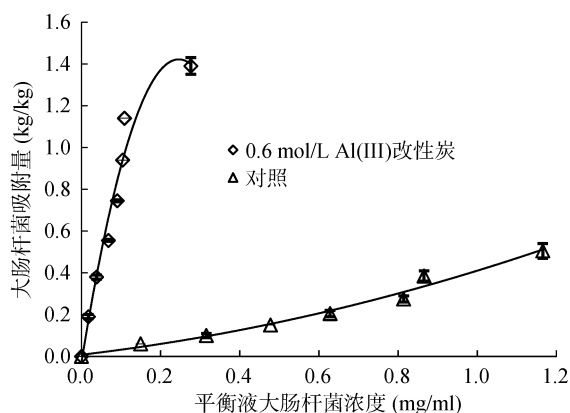


图 3 未改性和铝改性稻草炭对不同初始浓度大肠杆菌的吸附量

Fig. 3 Adhesion of *Escherichia coli* at different initial concentrations by rice straw biochar and Al(III)-modified rice straw biochar

从上述分析可以看出,0.6 mol/L Al(III) 改性的秸秆生物质炭对水中大肠杆菌均有很高的吸附容量和去除率,可用于含大肠杆菌的水的净化处理。

2.2 淋溶条件下铝改性生物质炭对大肠杆菌的去除率

为考察淋溶条件下铝改性生物质炭对大肠杆菌的去除效果,选择铝改性稻草炭用浓度为 0.5 mg/ml 的大肠杆菌悬液进行柱淋溶实验。淋溶实验过程中,共连续采样 152 次,淋出液中大肠杆菌浓度大多低于 0.02 mg/ml,处于很低水平(图 4)。图 5 显示淋溶过程中铝改性稻草炭对大肠杆菌的去除率,从 152 次采样中获得的大肠杆菌的去除率均在 95% 以上。因此,淋溶条件下铝改性生物质炭对大肠杆菌也表现出很好的去除效果。

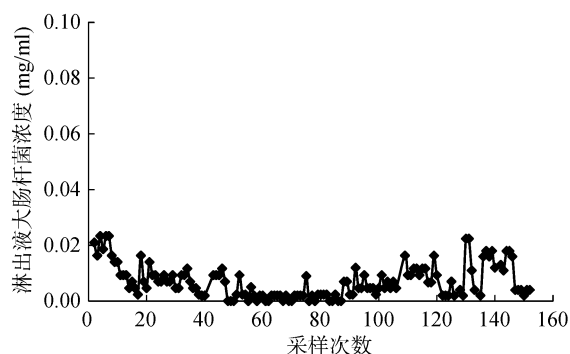


图 4 含大肠杆菌的水通过装有铝改性稻草炭的淋溶柱后淋出液大肠杆菌浓度

Fig. 4 Concentration of *Escherichia coli* in leachates after *Escherichia coli*-containing suspension passed through leaching column of Al(III)-modified rice straw biochar

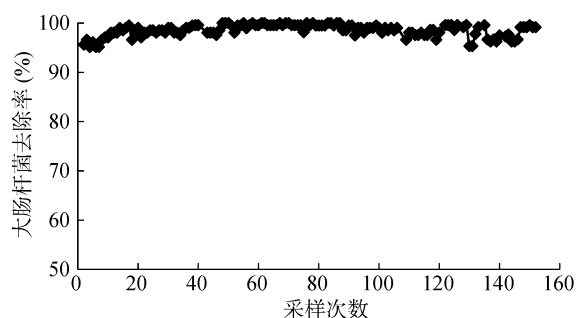


图 5 含大肠杆菌的水通过装有铝改性稻草炭的淋溶柱后大肠杆菌的去除率

Fig. 5 Removal percentage of *Escherichia coli* from *Escherichia coli*-containing suspension after suspension passed through leaching column of Al(III)-modified rice straw biochar

2.3 铝改性生物质炭去除大肠杆菌的机制

生物质炭和大肠杆菌表面均带负电荷,两者之间存在静电排斥力^[2,7]。只有当两者之间的范德华引力大于静电排斥力时,大肠杆菌才能在生物质炭表面发生吸附。当用铝对生物质炭进行改性后,生物质炭的

表面电荷性质发生变化,在酸性条件下 Zeta 电位为正值(图 6),说明酸性条件下铝改性生物质炭表面带净正电荷。因此,酸性条件下铝改性生物质炭与大肠杆菌之间的静电引力和范德华引力使大肠杆菌在铝改性生物质炭表面发生较强的吸附作用。这是铝改性生物质炭对大肠杆菌有很高的去除率的主要原因。另外,大肠杆菌表面丰富的含氧官能团可与改性生物质炭表面的铝形成化学键^[8,14],进一步促进大肠杆菌在生物质炭表面的吸附。

在铝改性生物质炭过程中,随着 NaOH 的加入,体系中铝离子发生水解形成羟基铝聚合物和氢氧化铝沉淀,这些羟基铝和氢氧化铝在酸性条件下带大量正电荷^[7],他们分散并结合在生物质炭表面,使生物质炭的表面电荷性质发生改变,从而有利于细菌等微生物在生物质炭表面的吸附。

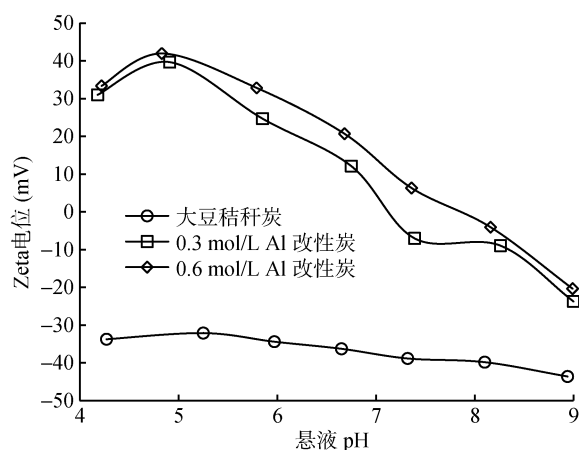


图 6 大豆秸秆炭和铝改性大豆秸秆炭的 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potentials of soybean straw biochar and Al(III)-modified soybean straw biochar

3 结论

铝改性秸秆生物质炭对大肠杆菌有很高的吸附容量和去除率,可以用作高效吸附剂去除水体中的大肠杆菌。

参考文献:

- [1] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105: 47–82
- [2] Xu R K, Qafoku N P, Van Ranst E, et al. Adsorption properties of subtropical and tropical variable charge soils: Implications from climate change and biochar amendment[J]. *Advances in Agronomy*, 2016, 135: 1–58
- [3] 索龙, 潘凤娥, 胡俊鹏, 等. 秸秆及生物质炭对砖红壤酸度及交换性能的影响[J]. *土壤*, 2015, 47(6): 1157–1162
- [4] 刘荣琴, 钱林波, 晏井春, 等. pH 及共存金属离子对生物质炭吸附铅稳定性的影响[J]. *土壤*, 2017, 49(3): 467–475
- [5] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488–3497
- [6] 荣兴民, 黄巧云, 陈雯莉, 等. 土壤矿物与微生物相互作用的机制及其环境效应[J]. *生态学报*, 2008, 28(1): 376–387
- [7] Liu Z D, Wang H C, Li J Y, et al. Adhesion of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to amorphous Fe and Al hydroxides and their effects on the surface charges of the hydroxides[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(11): 2293–2303
- [8] Hong Z N, Li J Y, Jiang J, et al. Competitive adsorption between bacteria and phosphate on gibbsite: An in situ ATF-FTIR spectroscopic and macroscopic study[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 148: 496–502
- [9] 赵炳梓, 蒋艳. 外源细菌添加对红壤吸附病毒的影响[J]. *土壤学报*, 2014, 51(3): 505–512
- [10] 赵文强, 刘星, 蔡鹏, 等. 病原菌在红壤胶体上的吸附机制研究[J]. *土壤学报*, 2013, 50(2): 221–229
- [11] 佟雪娇, 李九玉, 姜军, 等. 添加秸秆生物质炭对红壤吸附 Cu(II)的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2011, 27(5): 37–41
- [12] 水相 Cr(VI)的吸附试验[J]. *生态与农村环境学报*, 2014, 30(4): 500–504
- [13] 蒋代华, 黄巧云, 蔡鹏, 等. 粘粒矿物对细菌吸附的测定方法[J]. *土壤学报*, 2007, 44(4): 656–662
- [14] Rong X M, Chen W L, Huang Q Y, et al. *Pseudomonas putida* adhesion to goethite: Studied by equilibrium adsorption, SEM, FTIR and ITC[J]. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 80(1), 79–85

Removal of *Escherichia coli* from Water Using Al(III)-modified Crop Straw Biochars

QIAN Wei^{1,2}, ZHAO Anzhen¹, LIU Zhaodong¹, WANG Ruhai¹, TANG Haoye¹,
YU Yuanchun^{2*}, XU Renkou^{1*}

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Co-Innovation Center for the Sustainable Forestry in Southern China, College of Biology and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Batch and leaching experiments were conducted to investigate the adsorption and removal of *Escherichia coli* (*E. coli*) from water by crop straw biochars and Al(III)-modified biochars. Results indicated that the amount of *E. coli* adsorbed by non-modified crop straw biochars was very low, while Al(III)-modified crop straw biochars showed great adsorption capacity and high removal efficiency for *E. coli*. The adsorption capacity of the biochars modified by 0.6 mol/L Al(III) was greater than that of the biochars modified by 0.3 mol/L Al(III). When the concentration of *E. coli* was less than 0.63 mg/ml, the removal percentage of *E. coli* was 100% by Al(III)-modified soybean straw biochar and more than 96% and 90% by Al(III)-modified peanut straw biochar and Al(III)-modified rice straw biochar, respectively. In leaching experiment, when the suspension of 0.63 mg/ml *E. coli* passed through the leaching column containing 2 g Al(III)-modified rice straw biochar, 152 leachates were continuously collected with each leachate of 10 ml. The concentration of *E. coli* in most leachates was less than 0.02 mg/ml and the removal percentage of *E. coli* from the suspension was above 95%. Therefore, Al(III)-modified crop straw biochars can be used to remove *E. coli* from water efficiently.

Key words: Crop straw biochar; Al(III)-modified crop straw biochar; *E. coli*; Adsorption; Removal