

万洪善,袁 芹. 改性碳纳米管吸附水中肠道菌群的研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):395-397.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.140

改性碳纳米管吸附水中肠道菌群的研究

万洪善,袁 芹

(连云港职业技术学院,江苏连云港 222006)

摘要:以 1-乙基-3(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺(EDC)为相偶联剂,通过海藻酸钠(SAL)对碳纳米管(CNTs)进行修饰和改性,选取水中肠道菌群作为对象,研究改性碳纳米管对水中微生物的吸附效果,探讨了溶液 pH 值、吸附时间和吸附剂量对吸附过程的影响。结果表明,CNTs 经海藻酸钠改性后,对肠道菌群的吸附能力提高,当溶液 pH 值 7.0 时,具有最大吸附率,在初始 90 min 内保持较高的吸附速率,且吸附率随着吸附剂量的增加而增大,改性碳纳米管(SAL-MWCNT-COOH)吸附剂从 2.5 mg 增加到 12.5 mg 时,吸附率从 78.6% 提高到 89.6%。

关键词:碳纳米管;表面改性;大肠杆菌;吸附

中图分类号:TQ424.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)11-0395-03

粉末活性炭(PAC)是目前饮用水净水处理的常用材料,但 PAC 净水存在微生物泄漏使水二次污染的问题。近年来,纳米水处理技术在国内外取得了一定的效果。纳米材料,如碳纳米管(CNTs),具有特殊的水处理能力并且能够有效地去除化学污染物和生物污染物^[1]。CNTs 作为一种新型材料,经世界范围内众多学者的研究验证,具有非常优秀的吸附性能,甚至大大超过当前制水行业普遍使用的活性炭^[2-5]。近年来,随着 CNTs 抗菌性能被发现,其在水处理抗菌领域的潜在应用渐渐引起了科学界的广泛关注。与传统的化学消毒剂不同,CNTs 应用于水中抗菌并不会产生消毒副产物(DBPs)问题。此外,由于其巨大的比表面积,CNTs 对水中细菌具有极强的吸附性能,CNTs 对水中病菌可能具有浓缩和灭活双重性能^[6]。因此,CNTs 在水处理抗菌领域可能具有良好的应用前景。但 CNTs 的长度一般在几百纳米到数十微米之间,在其吸附微污染物后,采用常规水处理工艺中的分离方法,很难将 CNTs 完全从水中分离出来,而微小尺寸的 CNTs 对水环境造成二次微污染势必对人体的健康造成不良的影响^[7],这些问题严重地限

制了 CNTs 在水处理中的实际应用。本试验以水中常见细菌大肠杆菌(*Escherichia coli*)作为对象,以 1-乙基-3(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺(EDC)为相偶联剂,在水介质、弱酸性条件下,采用超声波辅助法接枝水溶性高分子海藻酸钠(alginate sodium,SAL),得到修饰的碳纳米管复合物,研究 SAL-MWCNTS-COOH 复合材料对肠道菌群的吸附性能。

1 材料与方法

1.1 试验材料及设备

MWCNT(多壁碳纳米管,XFM13,南京先丰纳米科技材料有限公司);大肠杆菌 *E. coli*(来源于连云港市第一人民医院);LB 培养基,自制;SAL(国药集团化学试剂有限公司);碳二亚胺盐酸盐(EDC)(sigma-aldrich 公司);其他试剂均为分析纯。JEM-100CX II 透射电子显微镜(transmission electron microscope,TEM,日本电子株式会社);BL6-180 型高功率数控超声波清洗器(上海比朗仪器有限公司);SX-500 型灭菌锅(sigma-aldrich 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 SAL-MWCNT-COOH 复合物的制备 SAL-MWCNT-COOH 复合物的制备参考文献[8]。

1.2.2 测试与表征 在扫描电镜和透射电镜上完成。

1.2.3 SAL-MWCNT-COOH 复合物吸附+大肠杆菌的试验 将 *E. coli* 活化后置于 LB 液体培养基中,在 37℃ 下恒温

求[S]。

[6] 中国科学院微生物研究所细菌分类组. 一般细菌常用鉴定方法[M]. 北京:科学出版社,1978.

[7] 布坎南 R E,吉布斯 N E. 伯杰细菌鉴定手册[M]. 8 版. 北京:科学出版社,1984

[8] 王志超,陆文静,王洪涛. 好氧堆肥中高温纤维素分解菌的筛选及性状研究[J]. 北京大学学报:自然科学版,2006,42(2):259-264.

[9] 刘 佳,李 婉,许修宏,等. 接种纤维素降解菌对牛粪堆肥微生物群落的影响[J]. 环境科学,2011,32(10):3073-3081.

收稿日期:2014-02-08

基金项目:高校科研成果产业化推进项目(编号:JHB2011-77);江苏省连云港市农业攻关项目(编号:CN1211);江苏省连云港市工业攻关项目(编号:CG1304-2)。

作者简介:万洪善(1970—),女,江苏连云港人,硕士,副教授,主要从事化学教学与科研工作。E-mail:wahs9799@126.com。

参考文献:

[1] 任 平,赵文娟,张 强,等. 不同微生物酶对牛粪堆肥腐熟的影响[J]. 安徽农业科学,2010,38(5):2525-2526,2592.

[2] 方方舟,王培清. 牛粪堆肥各阶段主要纤维素降解菌分离与作用规律分析[J]. 中国土壤与肥料,2012(6):88-92.

[3] 孙一博. 高效纤维素降解菌的筛选鉴定及特性研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2013:1-53.

[4] GB 20287—2006 农用微生物菌剂[S].

[5] NY/T 1847—2010 微生物肥料生产菌株质量评价通用技术要

培养 24 h。取干热灭菌后的 200 mL 锥形瓶 4 个,编号为 1~4,分别加入一定量的生理盐水,然后在 2~4 号中加入一定量的吸附材料,超声分散 10 min,1 号为空白对照。在 1~4 号锥形瓶中加入纯化后的大肠杆菌菌液,菌液初始含量 C_0 为 $10^4 \sim 10^6$ CFU/mL,恒温振荡培养箱中培养。取 1~4 号锥形瓶上层液体,膜滤,滤液稀释 10^3 倍,取稀释后菌液 1 mL 接种于编号为 1~4 号的固体培养基上,涂布均匀后,在 37 °C 条件下培养 24 h,然后取出计数。

吸附剂吸附后,溶液中剩余自由 *E. coil* 的总菌含量计数方法:总菌含量 = (固体培养基上菌落数 × 稀释倍数)/所测样品溶液体积。

2 结果与讨论

2.1 改性碳纳米管的扫描电镜图

从图 1 中可以清晰地观察到碳纳米管以纤维状形态存在,碳纳米管大都是以单根的形式存在,弯曲程度较大、碳管较长,相互缠绕,形成网络状。

2.2 改性碳纳米管的透射电镜

通过透射电镜观察可知,未处理过的 MWNTs 存在着较

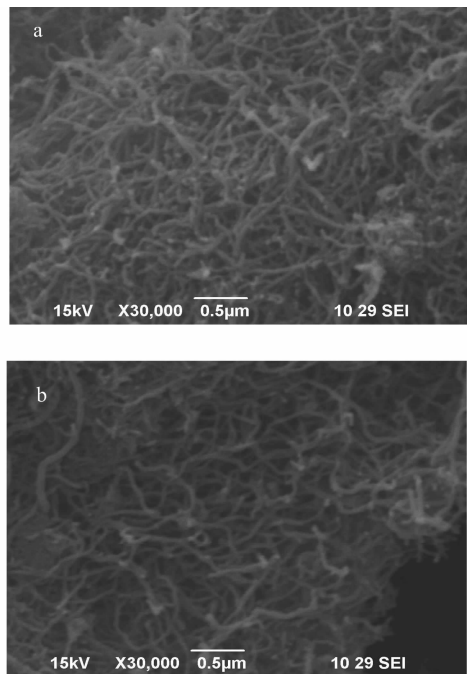


图1 碳纳米管(a)、海藻酸钠-碳纳米管复合物(b)的SEM图

严重的缠结和团聚现象(图 2-a),而 MWCNT-SAL 复合物分散性明显提高,基本达到单根分散程度(图 2-b)。

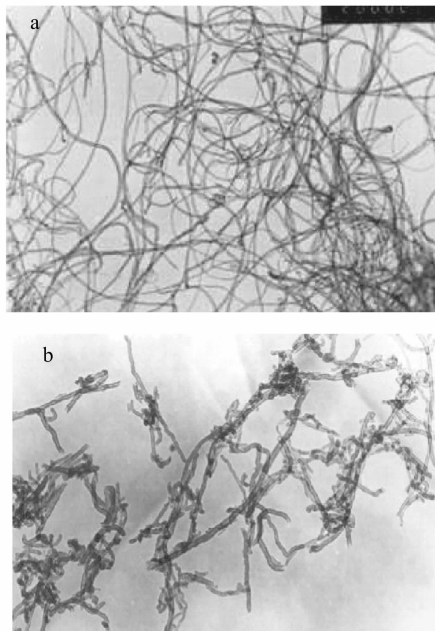


图2 碳纳米管(a)、海藻酸钠-碳纳米管复合物(b)的TEM图
(标尺=100 nm)

2.3 吸附试验及结果

2.3.1 吸附效果的平板菌落图 采用平板菌落法进行吸附性能测试。图 3 是大肠杆菌在相同条件下经过 3 种吸附剂吸附后,形成的平板菌落图。从图 3 中可以看出,碳纳米管经过羧基化、海藻酸钠改性后吸附效果明显提高,其中图 3-c 吸附效果最好,生成的菌落数最少。

2.3.2 pH 值对吸附效果的影响 分别称取 MWCNTs、MWCNT-COOH、SAL-MWCNT-COOH 10 mg 加入到盛有 40 mL 生理盐水的 2~4 号锥形瓶中,室温下超声分散 10 min,然后在 1~4 号锥形瓶中加入待处理菌液,温度 37 °C,以 200 r/min 转速振荡 4 h 后取样,检测 pH 值对吸附效果的影响。在研究 pH 值对吸附剂吸附去除 *E. coil* 的影响时,应考虑到 *E. coil* 的适宜生存条件,防止 *E. coil* 因过酸或过碱而死亡而影响试验结果,取 pH 值为 5.0~9.0,研究 pH 值对 *E. coil* 去除率的影响(图 4)。

从图 4 可以看出,pH 值 7.0 时吸附效果最好,pH 值超过

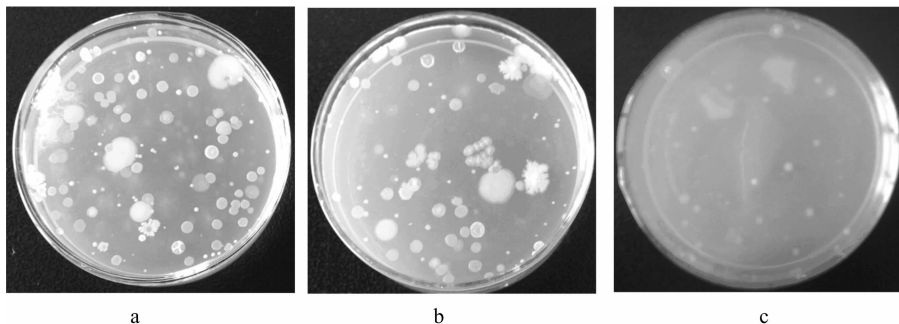


图3 碳纳米管(a)、羧基化碳纳米管(b)、海藻酸钠-碳纳米管复合物(c)生成菌落的对照图片

7.0 以后,随着 pH 值增大,吸附率逐渐减小,这可能与 *E. coli* 和 CNTs 的零电荷点 (pH_{pzc}) 有关。*E. coli* 的 $pH_{pzc} = 4.4$, 因此在试验条件 pH 值 = 5.0 ~ 9.0 下, *E. coli* 表面带负电荷。当反应液 pH 值 $< pH_{pzc}$ 时, CNTs 表面带正电荷,将有助于吸附 *E. coli*; 反之,若反应液 pH 值 $> pH_{pzc}$, CNTs 表面电荷将会排斥 *E. coli*。随着溶液 pH 值从 pH 值 = 5.0 越来越接近 CNTs 的 pH_{pzc} , CNTs 表面所带正电荷越来越少,而 *E. coli* 表面的负电荷越来越多,因此在 pH 值 7.0 附近电荷相吸作用达到极大值。这与文献[5]的报道相符。

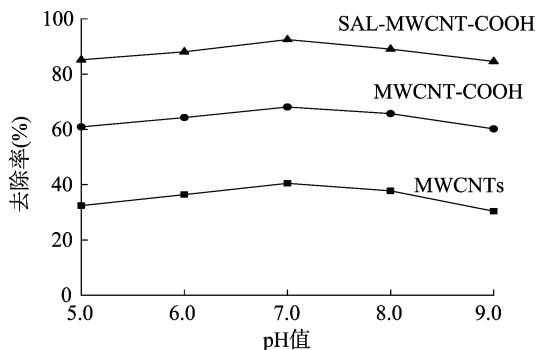


图4 pH值对 *E. coli* 去除率的影响

2.3.3 吸附时间对吸附效果的影响 分别称取 MWCNTs、MWCNT-COOH、SAL-MWCNT-COOH 10 mg 加入到盛有 40 mL 生理盐水的 2~4 号锥形瓶中,室温下超声分散 10 min,然后在 1~4 号锥形瓶中加入待处理菌液,调节菌液 pH 值为 7.0,温度 37 ℃,以 200 r/min 转速振荡,检测吸附时间对吸附效果的影响,结果见图 5。

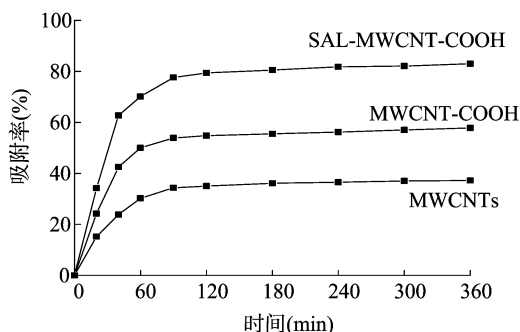


图5 吸附时间对吸附率的影响

由图 5 可见, SAL-MWCNT-COOH 复合物对大肠杆菌的吸附速率最高, MWCNT-COOH 的吸附率介于 SAL-MWCNT-COOH 与 MWCNTs 之间。90 min 时, 3 种吸附剂的吸附率分别为 34.3%、53.9%、77.6%, 且 90 min 前吸附率均增长迅速, 这是由于 MWCNT 经过改性后, 碳纳米管表面产生了许多官能团, 如羟基 ($-OH$)、羧基 ($-COOH$) 等, 增加了水溶性, 表面积和孔容积亦有所增加, 有利于水溶性大肠杆菌的吸附去除。120 min 以后, 吸附率增长缓慢, 当到 360 min 时, 3 种吸附剂吸附率基本达到最大值而不再变化, 分别为 37.2%、57.8%、83.0%。

2.3.4 吸附剂量对吸附效果的影响 当菌液 pH 值调节为 7.0, 在温度 37 ℃ 下, 以 200 r/min 转速振荡 90 min, 检测吸附剂量对吸附效果的影响, 结果见图 6。由图 6 可知, 当吸附剂的量小于 2.5 mg 时, 3 种吸附剂的吸附率随着吸附剂量的增

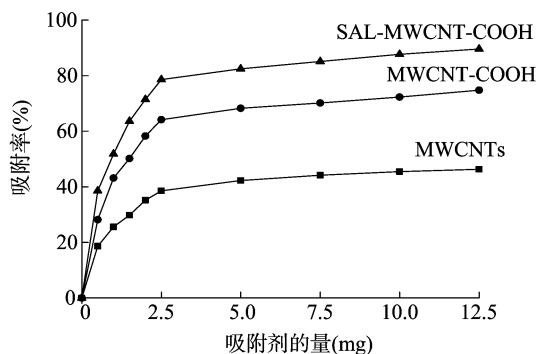


图6 吸附剂量对吸附率的影响

多而快速增大; 吸附剂的量大于 5.0 mg 以后, 吸附率增加缓慢。MWCNTs、MWCNT-COOH、SAL-MWCNT-COOH 3 种吸附剂从 2.5 mg 增加到 12.5 mg 时, MWCNTs 吸附率从 38.6% 提高到 46.3%, SAL-MWCNT-COOH 吸附率从 78.6% 提高到 89.6%, MWCNT-COOH 的吸附率介于两者之间。在相同条件下, 随着吸附剂量的增加, 其吸附率逐渐增大, 主要是由于吸附剂的量增多, 增加了有效官能团和吸附的活性位点, 从而提高了 MWCNTs 大肠杆菌的吸附作用。但是, 从经济角度考虑, 并不是吸附剂量越大越好, 综合考虑吸附剂的量和吸附效果, 5.0 mg 吸附剂的量比较适宜。

3 结论

MWCNTs 经 SAL 修饰后, 提高了分散性、表面积和孔容积。

pH 值为 7.0 时, MWCNTs 吸附大肠杆菌的吸附平衡时间为 90 min; 当吸附剂的量小于 2.5 mg 时, 吸附率随着吸附剂量的增多而快速增大, 吸附剂的量大于 5.0 mg 后, 吸附率增加缓慢, 海藻酸钠-碳纳米管复合物的量从 2.5 mg 增加到 12.5 mg 时, 吸附率从 78.6% 提高到 89.6%。因此, 从经济角度考虑, 并不是吸附剂的量越大越好, 综合考虑吸附剂的量和吸附效果, 5.0 mg 吸附剂的量比较适宜。(3) 碳纳米管独特的结构和性质决定它在吸附方面必有良好的应用前景, 在实际应用中有望为能源和环境的可持续发展提供解决途径。

参考文献:

- [1] 宫艳萍, 高欣, 尹文利. 碳纳米管净水材料的应用[J]. 中国新技术新产品, 2013(12): 36.
- [2] 庄媛, 刘湛, 王宏煜. 碳纳米管吸附性能研究进展[J]. 科技资讯, 2009(18): 3.
- [3] 张艳荣. 碳纳米管的研究现状及应用[J]. 中国科技信息, 2008(16): 36-38.
- [4] 彭先佳, 贾建军, 栾兆坤, 等. 碳纳米管在水处理材料领域的应用[J]. 化学进展, 2009, 21(9): 1987-1992.
- [5] 黄书杭, 盛力, 隋铭皓. 碳纳米管吸附去除水中大肠杆菌研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(2): 33-36.
- [6] 张令滇, 隋铭皓, 盛力, 等. 碳纳米管对水中致病细菌抗菌性能研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 39(11): 1-4, 28.
- [7] 刘福强. 碳纳米管海藻酸钠复合材料对污水中重金属离子的吸附性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2010.
- [8] 万洪善, 刘妍. 奥沙利铂-壳聚糖-海藻酸钠-多壁碳纳米管复合物的体外缓释行为[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(7): 299-302.