

Study on the Experimental Conditions for Removing Chloroacetic Acid from Water

Xueyong Zhou¹, Lang Zhou¹, He Li¹, Man Zhao¹, Aiju Zhang²

¹Department of Food Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin300384, P.R. China

²Hebei Province Product Quality Supervision and Inspection Center, Shijiazhuang, 050051, P.R. China

Email: zhouxueyongs@163.com, dongjianping68@163.com

Abstract: The adsorption characteristics of chloroacetic acid (CA) on *Bacillus thuringiensis* (Bt) powder was studied. The adsorption influence laws of the adsorption time, Bt powder concentration, temperature and pH value were investigated. The chloroacetic acid adsorbed on Bt powder quickly, and the adsorption amount reached to 80.7% of the balance adsorption after 5min. The adsorption attained to equilibrium after 65 min. When the concentration of Bt powder increased from 1mg/mL to 15.0 mg/mL, the adsorption percentage of chloroacetic acid ranged from 22.8% to 89.8%. The results above indicated that adsorption percentage increased with the increase of the concentration of Bt powder. In the range of 5°C - 50°C, the equilibrium data agree with the Langmuir isotherm equation. The adsorption amount declined as the adsorption temperature increased. When pH was 2 and 10, the adsorption amount was 0.172 mg/mg and 0.265 mg/mg, respectively. The results above indicated the adsorption amount increased along with the ascension of pH value. The chloroacetic acid-Bt powder complexes was not easily desorbed by water, the desorption percentage by twice washing was ranged from 5.56% to 19.54%. The results showed that the desorption rate increased with the increase of ratio between chloroacetic acid and bacterium in the adsorption complex.

Key words: *Bacillus thuringiensis*; chloroacetic acid; adsorption; removal

苏云金杆菌去除水中氯乙酸实验条件研究

周学永¹, 周浪¹, 李河¹, 赵曼¹, 张爱菊²

¹天津农学院食品科学系, 天津, 中国, 300384

²河北省产品质量监督检验院, 石家庄, 中国, 050051

Email: zhouxueyongs@163.com, dongjianping68@163.com

摘要: 氯乙酸在苏云金芽胞杆菌菌粉上的吸附特性进行研究, 探讨吸附时间、菌粉浓度、温度和溶液pH对吸附的影响规律。Bt菌粉对氯乙酸吸附较快, 5 min就达到平衡吸附的80.7%, 到65 min时, 吸附基本达到平衡。菌粉浓度为1.0 mg/mL, 氯乙酸浓度为3.0 mg/mL时, 吸附率为22.8%, 在菌粉浓度为15.0 mg/mg时, 吸附率为89.8%, 表明随着菌粉浓度的增大吸附率增加。在温度为5°C-50°C范围内, Bt菌粉对氯乙酸的吸附符合Langmuir吸附等温方程, 随着吸附温度升高, 吸附量下降。在pH=2时, 吸附量为0.172mg/mg, 在pH=10时, 吸附量为0.265 mg/mg, 表明随着pH值的增大吸附量升高。氯乙酸-菌体吸附复合物不容易被水解吸, 2次洗涤总解吸率在5.56%至19.54%之间。上述结果表明, 吸附复合物中氯乙酸与菌粉质量比增大, 解吸率升高。

关键词: 苏云金杆菌; 氯乙酸; 吸附; 去除

1 引言

氯代乙酸(chloroacetic acids, CA)是一类具有很高致畸风险的非挥发性化合物^[1]。随着现代工业的发展, 环境中的氯代乙酸积累呈逐渐增高趋势, 有关其毒理学的研究也日益引起研究人员的关注。实验证实, 一氯乙酸对水螅具有致畸性^[2]; 二氯乙酸对大鼠胚胎

中脑神经细胞分化有明显抑制作用^[3]; 三氯乙酸能引起大鼠肝脏细胞结节和肿瘤^[4]。此外, 氯代乙酸还具有植物毒性^[5]。环境中氯代乙酸的来源主要有以下三种途径: 氯化烃类的光分解^[6], 污水和饮水的氯化消毒^[7]以及含氯代乙酸化学农药的使用^[8]。环境中的氯代乙酸可以被植物根部吸收而进入植物体内^[7], 并

可传输到植物叶片。因此,环境水体中污染的氯乙酸可以通过食物链进入人体,危害人类和动物健康。在目前水源水质不断恶化的情况下在目前水源水质不断恶化的情况下,探索经济有效地去除饮用水中卤乙酸类污染物有十分重要的现实意义。载体吸附法去除氯乙酸过程简便、成本较低,被美国EPA指定为去除该类化合物的可行技术^[9]。为了有效去除农业用水中的氯乙酸,切断氯乙酸在食物链中的传递,本文采用绿色环保型生物农药菌粉为吸附剂,研究苏云金杆菌菌粉对水体中氯乙酸的吸附条件及影响因素,为生物法去除氯乙酸污染奠定科学基础。

2 材料与方法

2.1 实验材料

苏云金杆菌原粉,武汉科诺生物科技股份有限公司提供。氯乙酸(分析纯)购自中国医药(集团)上海化学试剂公司。

2.3 实验方法

2.3.1 苏云金杆菌吸附氯乙酸实验

氯乙酸和菌粉按预定比例加入塑料离心管,在振

荡器上振荡后放入摇床。控制摇床转速180 r/min,在测定时间、菌粉浓度和pH影响时,摇床控温25℃,达到预定时间后将离心管取出,高速离心(14000 r/min)的转速离心20 min,采用色谱法测定吸附后上清液中氯乙酸浓度。测定温度影响时,摇床分别控温5℃、35℃和50℃,其它参数固定不变。

2.3.2 解吸实验

控制氯乙酸与菌体质量比2:1、1:1和1:2,制备三种比例的氯乙酸-菌体吸附复合物。吸附复合物与去离子水混合,在25℃、180 r/min条件下振荡洗涤1 h。将试管取出高速离心,采用色谱法测定解吸后上清液中氯乙酸浓度,重复解吸2次。

3 实验结果与分析

3.1 吸附时间对氯乙酸吸附的影响

苏云金杆菌原粉对氯乙酸的吸附随时间的变化如图1所示。苏云金杆菌原粉对氯乙酸的吸附速率很快,5 min就达到平衡吸附的80.7%。随着吸附时间的进一步延长,吸附量增加趋于缓慢,65 min达到吸附平衡。

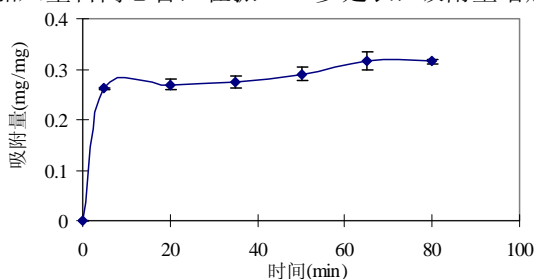


Figure1. Effect of time on the adsorption of CA on Bt powder

图1. 时间对Bt菌粉吸附氯乙酸的影响

3.2 菌粉浓度对氯乙酸吸附的影响

菌体浓度与吸附率成正比,即菌体浓度越高,氯乙酸的去除效率越好(图2)。但菌体浓度对单位质量

菌体吸附量的影响刚好相反。当菌体的浓度为1 mg/mL时,吸附率为22.8%,而当菌体的浓度为15 mg/mL时,吸附量趋近于89.8%。

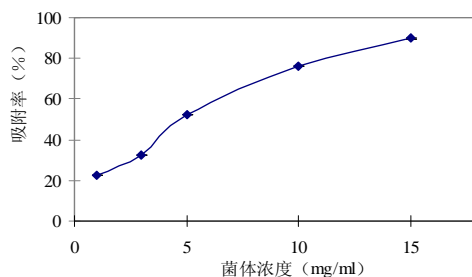


Figure2. Effect of the concentration of Bt powder on the adsorption percentage of CA

图2. 菌粉浓度对Bt菌粉吸附氯乙酸吸附率的影响

3.3 pH值对氯乙酸吸附的影响

在酸性条件下,苏云金杆菌对氯乙酸的吸附量较

小,在碱性条件下,苏云金杆菌对氯乙酸的吸附量明显增大,即随着pH值的增大,吸附量增加(图3)。

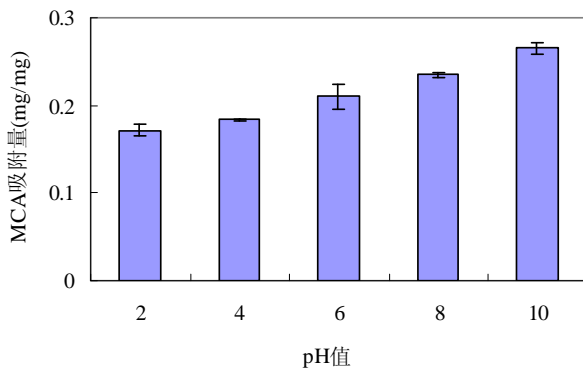


Figure 3. Effect of pH value on the adsorption of CA on Bt powder

图3. pH值影响Bt对氯乙酸的吸附

3.4 温度对氯乙酸吸附的影响

固定菌体浓度为3 mg/mL, 氯乙酸初浓度依次由

低向高变化, 分别在5°C、35°C、50°C条件下进行等温吸附, 按照 langmuir 方程拟合, 结果见图4。

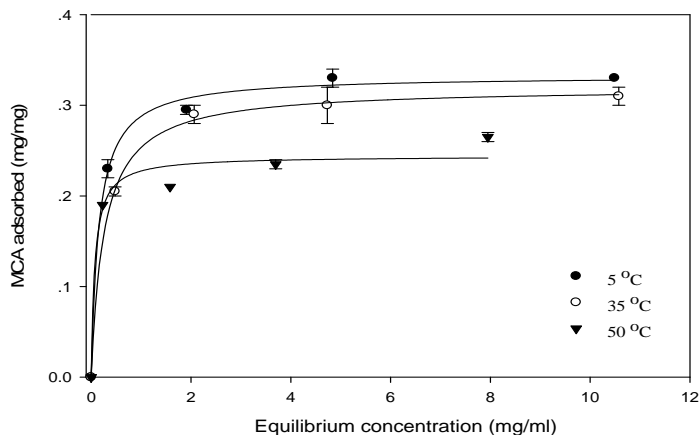


Figure4. Effect of temperature on the adsorption of MCA

图4. 温度对Bt菌粉吸附氯乙酸的影响 (langmuir 方程)

由图7可以看出, 温度和菌粉浓度一定时, 氯乙酸浓度越大, 吸附量越大。在相同的平衡浓度条件下, 苏云金杆菌吸附氯乙酸随着温度的升高吸附量降低, 表明苏云金杆菌对氯乙酸的吸附是一个放热过程。

3.5 解吸特性

随着菌酸质量比减小, 解吸率升高 (表1), 也就是随着氯乙酸浓度的增加吸附量增加, 表明氯乙酸总是优先占据能量有利的表面吸附位点。

Table 1. Desorption percentages of adsorbed CA on Bt powder by deionized water

表 1. 去离子水对 MCA-Bt 菌粉吸附复合物的解吸率

| 菌酸质量比 | 解吸率, % | | 总解吸率, % |
|-------|--------|-------|---------|
| | 洗涤1次 | 洗涤2次 | |
| 2:1 | 5.430 | 0.130 | 5.560 |
| 1:1 | 12.400 | 0.128 | 12.528 |
| 1:2 | 19.410 | 0.125 | 19.535 |

5 结论

苏云金杆菌原粉对氯乙酸的吸附速率很快, 吸附

65 min 即可达到平衡。菌体浓度与吸附率成正比, 与单位吸附量成反比, 当氯乙酸与菌体质量比1:5时, 吸

附率大于70%。随着pH值的增大吸附量增加。苏云金杆菌原粉对氯乙酸的吸附是放热反应，升温不利于吸附进行。对氯乙酸-菌体吸附复合物不容易被水解，随着吸附复合物中菌体质量比的增大，解吸率升高。

致 谢

天津市自然科学基金重点项目(No.08JCZDJ18800)，天津市农业科技成果转化项目(No.08ZHNZNC03300)和天津农学院科技发展基金(No.2008D016)联合资助。

References (参考文献)

- [1] Lewis T.E., Wolfinger T.F., Barta M.L. The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment[J]. *Environment International*, 2004, 30, P1119-1150.
- [2] Chen Qinyao, Wei Xiaofei, Li Yi. Predicting teratogenicity of chlorinated products in drinking water by hydra regeneration assay. *Journal of Anhui University (Natural Sciences)*, 1997, 21(4), P99-102(Ch).
陈钦耀, 魏晓飞, 李毅等. 预测氯化卤代物的致畸性-水螅再生试验[J]. *安徽大学学报(自然科学版)*, 1997, 21(4), P99-102.
- [3] Tao L., Kramer P. M., Ge R., Pereira M. A. Effect of

dichloroacetic acid and trichloroacetic acid on DNA methylation in liver and tumors of female B6C3F1 mice[J]. *Toxicological Sciences*, 1998, 43, P139-144.

- [4] Bull R. J., Sanchez I. M., Nelson M. A., et al. Liver tumor induction in B6C3F1 mice by dichloroacetate and trichloroacetate[J]. *Toxicology*, 1990, 63, P341-359.
- [5] Ellis D. A., Hanson M. L., Sibley P. K., et al. The fate and persistence of trifluoroacetic and chloroacetic acids in pond waters [J]. *Chemosphere*, 2001, 42, P309-318.
- [6] Cape J. N., Forczek S. T., Gullner G., et al. Progress in understanding the sources, deposition and above-ground fate of trichloroacetic acid [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2006, 13 (4), P276-286.
- [7] Matucha M., Gryndler M., Forczek S. T., et al. Chloroacetic acids in environmental processes [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2003, 1, P127-130.
- [8] Wilson R. I., Mabury S. A. Photodegradation of metolachlor: isolation, identification, and quantification of monochloroacetic acid[J]. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, P944-950.
- [9] Wang Kunping, Zhang Yu, Qi Rong, et al. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on adsorption of HAAs from water[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2006b, 57(7), P1659-1663(Ch).
汪昆平, 张昱, 齐嵘, 等. 活性炭表面含氧官能团对水中卤乙酸吸附去除的影响[J]. *化工学报*, 2006, 57(7), P1659-1663.