

还原石墨烯动态吸附磺胺嘧啶类抗生素的性能与机理研究

马军冠, 赵传起*, 李亚娟, 谷雷严, 廖博儒, 王宇, 杨悦锁

(区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 沈阳大学环境学院, 辽宁沈阳 110044)

摘要 [目的]研究还原石墨烯动态吸附磺胺嘧啶类抗生素的性能与机理。[方法]利用热沉积法制备出还原石墨烯-玻璃珠复合材料,并用其开展动态吸附磺胺嘧啶类抗生素的试验研究,考察 pH、背景液种类、流速、污染物浓度等影响因素对石墨烯吸附抗生素性能的影响,分别采用 Thomas 模型和 Yan 模型对试验数据进行拟合。[结果]随着流速和 pH 的升高,穿透时间缩短,吸附柱对磺胺嘧啶的吸附总量减小;而随着背景液换为二价 Ca^{2+} 和磺胺嘧啶初始浓度的降低,穿透时间延长,吸附柱对磺胺嘧啶的吸附总量增大。Thomas 模型和 Yan 模型均能够较好地描述抗生素在石墨烯柱中的穿透曲线,2 种模型拟合的结果与试验得到的结果非常接近,但 Yan 模型的决定系数 R^2 更接近 1,效果更好。[结论]该研究可为实际抗生素类污染水体的治理与修复提供科学依据。

关键词 还原石墨烯;磺胺嘧啶;动态吸附;穿透曲线;动态吸附模型

中图分类号 S181.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)23-0047-05

Performance and Mechanism of Dynamic Adsorption of Sulfadiazine Antibiotics by Graphene

MA Jun-guan, ZHAO Chuan-qi, LI Ya-juan et al (Key Lab of Eco-restoration of Region Polluted Environment, Ministry of Education, School of Environment, Shenyang University, Shenyang, Liaoning 110044)

Abstract [Objective] The research aimed to study the performance and mechanism of dynamic adsorption of sulfadiazine antibiotics by graphene. [Method] The reduced graphene-glass bead composite was prepared by thermal deposition method, and the experimental study on dynamic adsorption of sulfadiazine antibiotics was carried out. The effects of pH, background liquid type, flow rate and pollutant concentration on the performance of graphene adsorption antibiotics were investigated. The Thomas data and Yan model were used to fit the experimental data. [Result] The sulfadiazine adsorptivity and the breakthrough time decreased with an increase in the pH value and flow rate. In contrast, the sulfadiazine adsorptivity increased and the breakthrough time prolonged when changing the ion species to bivalent Ca^{2+} and decreasing the initial sulfadiazine concentration. Both the Thomas model and the Yan model could better describe the penetration curve of antibiotics in the graphene column. The results of the two model fittings were very close to those obtained by the experiment, but the decision coefficient R^2 of the Yan model was closer to 1, and the effect was better. [Conclusion] This study can provide a scientific basis for the treatment and restoration of actual antibiotic contaminated water bodies.

Key words Reduced graphene; Sulfadiazine; Dynamic adsorption; Breakthrough curve; Dynamic adsorption model

抗生素作为药物可选择性地抑制或影响生物功能而被广泛使用。我国是抗生素生产大国,也是抗生素使用大国,我国城市污水中残留的各类抗生素远高于欧美国家。虽然水体中微量级抗生素通常不会造成急性毒性,但长期暴露在环境中会对生物存在慢性毒性的潜在可能,也可能通过食物链富集作用对人体健康产生危害^[1]。近年来研究表明,抗生素滥用、抗生素环境污染的真正危害在于加剧细菌耐药性^[2]。专家表示,引发极大恐慌的“超级细菌”即“多重耐药菌”的出现,已被证明与环境中抗生素污染并杀死微生物群落有关^[3]。水体中的抗生素主要有四环素类、大环内酯类、磺胺类、喹诺酮类和氯霉素类等^[4],其来源主要包括人体排泄、药厂排放的污水、医院的医疗废水以及动物饲料和水产养殖等。研究表明,用于禽畜的抗生素有 30%~75% 以母体抗生素的形式随排泄物排入体外^[4],从而造成土壤、地表水及地下水的污染。

水体中抗生素污染的主要处理方法包括化学氧化法^[5]、膜技术法^[6]、生物修复法^[7]和吸附法^[8]等,其中吸附法应用范围最为广泛,且具有普适性。利用多孔性固体吸附废水中

抗生素,常用介质有煤灰、活性炭等。石墨烯是 2004 年发现的一种具有单原子厚度和二维的平面结构的碳纳米材料,由于其具有良好的电子性质、热学性质、光学性质、机械性质等,使其在诸多领域都有广泛的应用前景。石墨烯的比表面积巨大,高达 $2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$,比碳纳米管高数倍,使其可以负载大量的各种物质,具有非常高的吸附容量。因此,石墨烯在催化剂的负载及污水吸附净化处理等领域具有很大的应用潜力^[9]。同时,由于石墨烯具有独特的静电吸附特性及 $\pi-\pi$ 吸附特性,因此对含有芳香苯环的有机污染物具有非常好的吸附效果^[9]。目前,石墨烯及其复合材料正成为水处理领域热门的吸附材料之一。但该类材料存在着尺寸小、易流失、难回收等特点,导致其实际应用受到了一定程度的限制。笔者通过利用改进的 Hummers 法制备纳米氧化石墨烯(GO),并将其包覆在玻璃珠表面,制备出还原石墨烯-玻璃珠复合材料。针对水体中抗生素污染问题,通过开展动态柱吸附试验考察污染物浓度、pH、流速等影响因素对石墨烯吸附抗生素性能的影响,为实际抗生素类污染水体的治理与修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验药品与仪器 磺胺嘧啶类抗生素,分析纯,北京百灵威科技有限公司;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),分析纯,天津市福宇精细化工有限公司;Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);普通玻璃层析柱(上海厦美生化科技发展有限公司); $r_{\text{内}} = 0.5\ \text{cm}$, $h = 10\ \text{cm}$;蠕动泵 BT100F(保定雷弗流体科技有限公

基金项目 国家自然科学基金项目(41703120);大学生创新创业训练计划项目(201711035015);辽宁省博士启动基金项目(201601214);辽宁省创新团队项目(LT2015017)。

作者简介 马军冠(1995—),男,辽宁大连人,硕士研究生,研究方向:石墨烯的制备与应用。*通讯作者,讲师,博士,硕士生导师,从事环境工程材料的研发与应用工作。

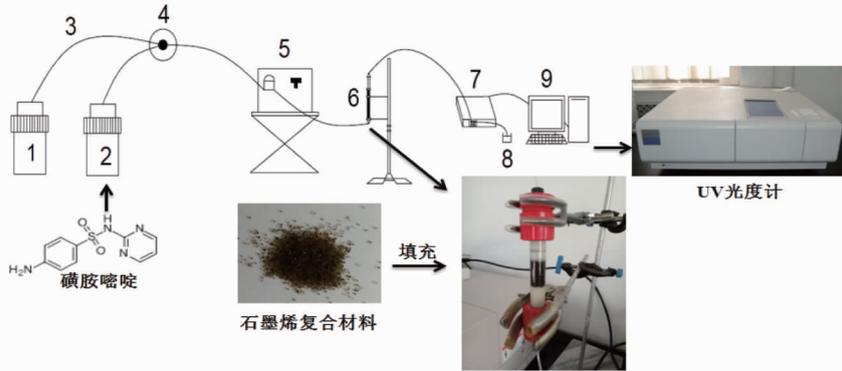
收稿日期 2018-04-23;修回日期 2018-05-14

司);紫外分光光度计(U-3900,日立)。

1.2 还原石墨烯-玻璃珠复合材料的制备 通过热沉积法制备石墨烯-玻璃珠复合材料,详细的步骤如下^[10]:首先利用改进的 Hummers 法制备纳米 GO^[11],用其作为原料,制备石墨烯复合材料。精确称量 0.5 g GO,超声分散至 500 mL 超纯水中,移至三口烧瓶中,将三口烧瓶置于 60 °C 水浴中。向溶液中缓慢加入 NH₃·H₂O 直至 pH 达到 10.0 为止,溶液在 60 °C 水浴中反应 120 min,生成的沉淀物静置分离,分出上清液,沉淀用脱氧超纯水和无水乙醇清洗 4 次,得到还原石墨烯悬浮液。将预先清洗干净的玻璃珠放入 2~3 个大烧

杯中,加入适量还原石墨烯溶液,搅拌均匀后放入 120 °C 烘箱干燥(每隔一段时间搅拌以防止颗粒之间粘结),重复以上步骤 3~4 次。

1.3 动态吸附试验 该试验中所用的动态吸附系统如图 1 所示,该类试验共有 18 组,通过考察不同 pH、背景溶液、初始污染物浓度、初始流速等因素对石墨烯吸附磺胺嘧啶类污染物的影响,试验参数详见表 1。在该试验中,石墨烯-玻璃珠复合材料的装填量统一为 4 g,装填高度约 2.4 cm。每一组试验均用背景溶液(0.02 mol/L)稳定 0.5 h,系统稳定后切换成污染物的工作液,流出污染物通过紫外分光光度计在线检测。



注:1. 背景溶液;2. 磺胺嘧啶抗生素;3. 聚四氟乙烯中空管;4. 转换阀;5. 蠕动泵;6. 石墨烯填充柱;7. 紫外分光光度计;8. 废液缸;9. 数据自动记录器

Note: 1. Background solution; 2. Sulfadiazine antibiotic; 3. Polytetrafluoroethylene hollow tube; 4. Switching valve; 5. Peristaltic pump; 6. Graphene filled column; 7. Ultraviolet spectrophotometer; 8. Waste liquid cylinder; 9. Data automatic recorder

图 1 动态吸附试验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of dynamic adsorption experimental setup

表 1 石墨烯填充柱对磺胺嘧啶的动态吸附试验参数

Table 1 Dynamic adsorption experimental parameters of sulfadiazine on graphene packed column

序号 No.	填料 Filler	背景液 Background fluid	pH	C ₀ mg/L	Q mL/min
1	玻璃珠	NaCl	4.0	15	1.0
2			6.5	15	1.0
3			9.0	15	1.0
4	石墨烯	NaCl	4.0	15	1.0
5			6.5	15	1.0
6			9.0	15	1.0
7	玻璃珠	CaCl ₂	4.0	15	1.0
8			6.5	15	1.0
9			9.0	15	1.0
10	石墨烯	CaCl ₂	4.0	15	1.0
11			6.5	15	1.0
12			9.0	15	1.0
13	石墨烯	NaCl	4.0	15	1.0
14			4.0	15	2.0
15			4.0	15	4.0
16	石墨烯	NaCl	4.0	5	0.5
17			4.0	15	0.5
18			4.0	30	0.5

1.4 试验数据分析 穿透曲线作为动态吸附柱试验中重要的特性曲线,通常用 C_t(从吸附柱中流出的未被吸附的污染物浓度)与 C₀(初始污染物浓度)的比值随 t(时间)变化的曲线来表示,它反映了吸附柱填料与污染物之间的吸附动力学、吸附平衡和传质机理^[12]。通过穿透曲线可以了解吸附柱填料

的吸附分布情况以及污染物的穿透时间(t_a)和耗竭时间(t_b),其中,取 C_t/C₀=0.1 的时间点为穿透时间,取 C_t/C₀=0.9 的时间点为耗竭时间^[12]。另外,吸附柱对应的吸附量 q_{total}(mg)和单位吸附容量 q_{ep}(mg/g)由公式(1)和(2)求得。

$$q_{\text{total}} = \frac{Q \times A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_b} C_{\text{ad}} dt \quad (1)$$

$$q_{\text{ep}} = q_{\text{total}} / m \quad (2)$$

式中,Q 为进水体流速, mL/min; A 为穿透曲线的面积; C_{ad} = C₀ - C_t, mg/L; m 为吸附柱内还原石墨烯-玻璃珠的质量, g。

1.5 穿透曲线的模型拟合 该试验选取 Thomas 模型和 Yan 模型分别模拟还原石墨烯-玻璃珠对水体中磺胺嘧啶的动态吸附过程。Thomas 模型假设在动态吸附过程中有平推流作用^[13],是穿透曲线拟合时的常用模型,可以估算吸附剂的平衡吸附量和吸附速率常数,如公式(3)所示:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{\text{Th}} \times q_0 \times x}{Q} - k_{\text{Th}} \times C_0 \times 10^{-3} \times t\right)} \quad (3)$$

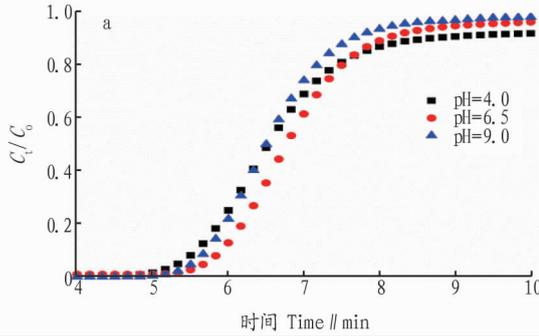
式中,k_{Th} 是 Thomas 速率常数, mL/(min·mg); q₀ 是平衡时吸附剂的单位吸附量, mg/g; x 是柱中吸附剂的质量, g; C₀ 是污染物的初始浓度, mg/L; C_t 是污染物的流出浓度, mg/L; Q 是柱流速, mL/min。

Yan 模型一般用来描述整个动态吸附过程,其表达式如公式(4):

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \times t}{b}\right)^a} \quad (4)$$

但该模型不能直接拟合出吸附量 q_e 的值, q_e 可由公式(5)求得:

$$q_e = \frac{b \times C_0}{m} \quad (5)$$



式中, b 为 Yan 模型参数, mL; m 为装柱所用的还原石墨烯质量, g; C_0 为磺胺嘧啶的初始浓度, mg/L。

2 结果与分析

2.1 动态吸附影响因素分析

2.1.1 不同 pH 对穿透曲线的影响。 设置磺胺嘧啶的初始浓度 $C_0 = 30$ mg/L, 背景溶液为 NaCl, pH 设为 4.0、6.5、9.0, 流速为 0.5 mL/min, 试验数据所得的穿透曲线如图 2 所示, 相关穿透参数如表 2 所示。

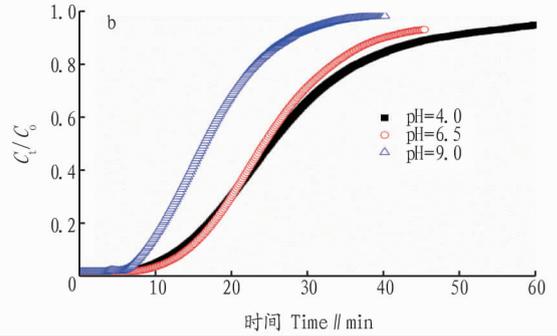


图 2 不同 pH 条件下玻璃珠 (a) 和石墨烯-玻璃珠 (b) 对磺胺嘧啶的穿透曲线

Fig. 2 The penetration curve of glass beads (a) and graphene-glass beads (b) on sulfadiazine under different pH conditions

表 2 不同操作条件下石墨烯-玻璃珠对磺胺嘧啶的吸附量及模型参数

Table 2 Performance and model parameters of graphene-glass bead absorbing sulfadiazine under different operating conditions

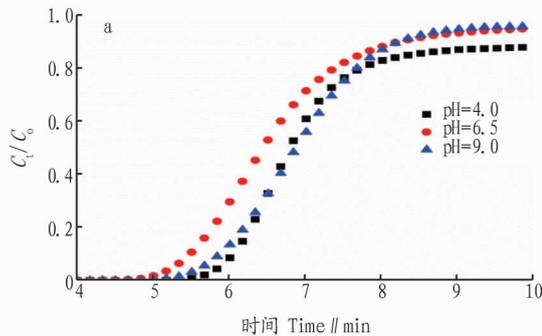
序号 No.	t_a min	t_b min	q_{total} mg	q_{ep} mg/g	Thomas 模型 Thomas model			Yan 模型 Yan model			
					k_{Th} mL/(min · mg)	q_0 mg/g	R^2	a	b mL	q mg/g	R^2
1	5.66	8.83	0.11	0.009 3	112.60	0.008 3	0.980 6	10.72	0.150	0.008 2	0.987 5
2	6.00	8.16	0.11	0.009 1	137.71	0.008 5	0.994 1	13.81	0.140	0.008 5	0.996 6
3	5.83	7.66	0.10	0.008 5	154.79	0.008 2	0.995 9	14.88	0.150	0.008 1	0.997 8
4	13.83	47.33	0.42	20.860 0	9.56	19.770 0	0.987 4	3.61	0.039	18.890 0	0.999 6
5	14.66	40.00	0.38	19.240 0	12.17	18.790 0	0.993 4	4.39	0.041	18.220 0	0.999 9
6	9.00	27.66	0.26	13.170 0	16.04	12.710 0	0.994 9	3.98	0.062	12.190 0	0.999 3
7	6.00	44.50	0.13	0.011 0	116.72	0.008 7	0.963 8	11.50	0.140	0.008 6	0.972 9
8	5.50	23.00	0.11	0.009 1	113.18	0.008 2	0.987 4	10.73	0.150	0.008 1	0.993 2
9	5.83	13.16	0.11	0.009 3	124.03	0.008 7	0.995 5	12.62	0.140	0.008 6	0.998 0
10	12.00	63.66	0.40	19.990 0	8.91	18.710 0	0.975 7	3.12	0.042	17.660 0	0.997 8
11	11.83	40.00	0.30	14.980 0	16.04	14.550 0	0.989 8	4.45	0.053	14.110 0	0.999 3
12	12.66	26.83	0.30	14.970 0	18.87	14.660 0	0.996 3	5.40	0.052	14.350 0	0.999 9
13	13.83	12.00	0.42	20.780 0	9.61	19.580 0	0.984 6	3.57	0.040	18.700 0	0.999 0
14	5.33	8.33	0.39	19.330 0	16.59	17.860 0	0.974 0	2.79	0.090	16.580 0	0.999 2
15	2.16	8.33	0.40	18.080 0	26.13	17.370 0	0.954 2	2.17	0.190	15.420 0	0.998 4
16	19.50	44.83	0.19	9.700 0	20.94	9.520 0	0.994 5	3.79	0.027	9.144 0	0.999 1
17	14.66	31.50	0.39	19.480 0	11.99	18.830 0	0.992 7	4.35	0.041	18.230 0	0.999 7
18	12.16	28.66	0.56	27.950 0	10.12	27.560 0	0.995 6	5.41	0.055	26.980 0	0.999 8

由图 2a 和表 2 可知, 溶液的 pH 对磺胺嘧啶穿透玻璃珠影响不大, 其穿透时间、耗竭时间以及穿透曲线很相近。从图 2b 可以发现, 在酸性条件下, 复合吸附材料对磺胺嘧啶的去除效果较好, 随着 pH 的升高, 石墨烯填充柱对磺胺嘧啶的穿透曲线左移, 平衡时间缩短, 同时复合材料对磺胺嘧啶的吸附总量减小。与空白玻璃珠相比, 酸性和中性条件下, 石墨烯吸附柱的穿透时间大约延长了 1 倍, 而耗竭时间延长了 5 倍以上。分析其原因, 磺胺嘧啶在水溶液中存在 2 个电离平衡常数, 分别为 $pK_{a1} = 1.57$, $pK_{a2} = 6.48$, 在弱酸性环境中, 即 pH 为 3.0~6.5 条件下, 磺胺嘧啶主要以中性分子形态存在, 此时石墨烯与磺胺嘧啶之间主要以 π - π 键、氢键等作用

力为主; 随着溶液 pH 增加, 磺胺嘧啶中性分子形态的比例逐渐减小, 阴离子形态含量的比例逐渐增加, 由于产生静电作用力, 与石墨烯表面之间的吸附减弱, 使吸附量减小^[11]。因而在酸性条件下, 复合材料对磺胺嘧啶的吸附性能更强。

2.1.2 不同背景溶液对穿透曲线的影响。 将磺胺嘧啶的背景溶液换为同浓度的 $CaCl_2$, 其他条件同“2.1.1”, 试验数据所得的穿透曲线如图 3 所示。由图 3 可知, $CaCl_2$ 溶液对石墨烯复合材料吸附磺胺嘧啶有较大的影响, 在溶液为酸性条件下, 复合吸附材料对磺胺嘧啶的去除效果较好, 随着 pH 的升高, 填充柱对磺胺嘧啶的穿透曲线左移, 平衡时间缩短, 同时复合材料对磺胺嘧啶的吸附总量减小, 单位吸附量减小。

在 $\text{pH}=6.5$ 和 $\text{pH}=9.0$ 的条件下,复合材料的穿透曲线基本相似,穿透时间和耗竭时间也基本一致,说明二价的钙离子提高了背景溶液的离子强度,通过压缩磺胺嘧啶的双电层,



减小其分子半径,因此更易于穿透。同时,相比于一价的 Na^+ ,二价的 Ca^{2+} 更易与石墨烯发生吸附作用,因此与磺胺嘧啶竞争吸附位点,减小了污染物的吸附容量 q_{total} 。

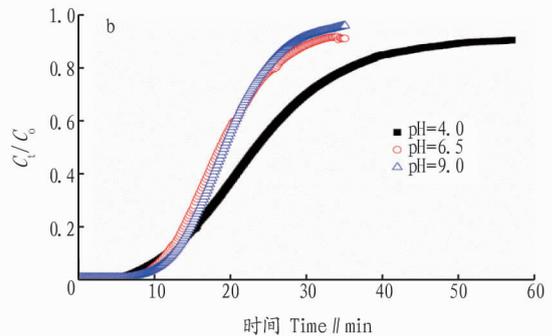


图3 不同背景溶液下玻璃珠(a)和石墨烯-玻璃珠(b)对磺胺嘧啶的穿透曲线

Fig.3 The penetration curve of glass beads (a) and graphene-glass beads (b) on sulfadiazine in different background solutions

2.1.3 不同流速对穿透曲线的影响。设置流速 Q 分别为 1.0、2.0、4.0 mL/min,其他条件同“2.1.1”,试验数据所得的穿透曲线如图4所示。由图4可知,随着流速的增大,穿透曲线向左移动,平衡时间缩短。从表2可以看出,流速的增大,使得穿透时间和耗竭时间均减小,但石墨烯复合材料对磺胺嘧啶的吸附总量相近。分析其原因增大污染物的流速,导致污染物进入吸附剂表面的传质阻力减小,污染物更容易穿透吸附柱,吸附饱和的速度加快,使得耗竭时间缩短;同时,虽然增加流速会导致溶液通过填充柱的滞留时间减小,使得吸附剂与污染物之间没有充分的接触反应,吸附效果减弱,因而复合吸附材料对磺胺嘧啶的吸附总量减小^[13]。

2.2 动态吸附模型研究 分别用 Thomas 方程和 Yan 模型对试验数据进行非线性拟合,计算结果见表2。从表2试验数据可以看出,在 Thomas 方程中, k_{th} 与饱和吸附量 q_0 呈反比关系,例如 pH 从4变化到9的过程中,石墨烯复合材料的 k_{th} 由 9.56 增加至 16.04,其饱和吸附量 q_0 也随之减小,从 19.77 mg/g 下降至 12.71 mg/g。模型拟合的结果与试验的结果类似,可以发现,随着流速的增加, k_{th} 增加,饱和吸附量 q_0 减小,原因是由于流速增大使得污染物与填料的接触时间减少,吸附剂中的活性位点利用率降低,导致 q_0 减小;随着磺胺嘧啶初始浓度增加, k_{th} 减小,饱和吸附量 q_0 增加,原因是由于磺胺嘧啶浓度的增加,有更多的污染物分子与吸附剂表面的活性位点相接触,从而加大磺胺嘧啶与吸附剂表面活性位点结合的概率,增加饱和吸附量。此外,对比表2中 Thomas 模型和 Yan 模型的拟合结果发现,2种模型的决定系数 R^2 均不小于 0.97,说明2种模型均能较好地拟合石墨烯动态吸附柱的吸附过程;Yan 模型的决定系数更接近 1.00,说明 Yan 模型相比于 Thomas 模型更符合该动态穿透过程。对比表2中试验得到的吸附容量 q_{ep} 与2种模型拟合得到的吸附容量发现,模型拟合的结果与试验得到的结果非常接近,说明该试验中选择的 Thomas 模型和 Yan 模型可以较好地描述石墨烯复合材料对磺胺嘧啶的动态吸附过程。

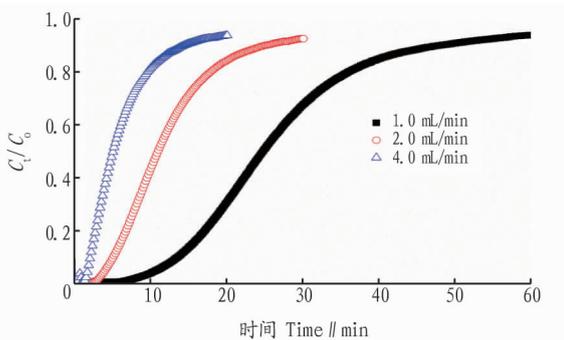


图4 不同流速条件下石墨烯吸附柱对磺胺嘧啶的穿透曲线

Fig.4 The penetration curve of graphene adsorption column on sulfadiazine under different flow conditions

2.1.4 不同污染物浓度对穿透曲线的影响。设置磺胺嘧啶的初始浓度 $C_0 = 5、15$ 和 30 mg/L ($\text{pH}=4$),其他条件同“2.1.1”,试验数据所得的穿透曲线如图5所示。由图5可知,随着磺胺嘧啶溶液初始浓度的增加,吸附柱对磺胺嘧啶的穿透曲线左移,达到平衡的时间提前。从表2可以看出,磺胺嘧啶浓度的增加,使得石墨烯填充柱对污染物的吸附总量和单位吸附量均有增大,耗竭时间大大降低。分析其原因,污染物浓度的增大,使其进入到吸附剂表面的传质驱动力增强(浓度差),导致污染物进入到吸附剂表面的速度加快,单位时间内与吸附剂接触的污染物增多,吸附位点快速达到饱和,因此耗竭时间减小,穿透时间提前^[14]。

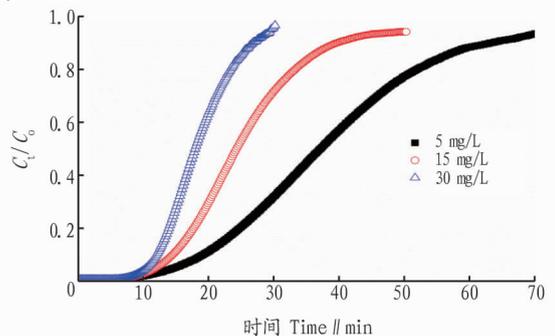


图5 不同污染物初始浓度对磺胺嘧啶的穿透曲线

Fig.5 The penetration curve of initial concentration of different pollutants on the sulfadiazine

3 结论

该试验利用热沉积法制备石墨烯-玻璃珠复合材料,并用其开展了动态吸附磺胺嘧啶类抗生素的试验研究,得到以下结论:pH、背景液种类、进水流速以及磺胺嘧啶初始浓度的变化均会影响石墨烯复合材料吸附磺胺嘧啶的动态穿透过程,其中 pH 的提高使穿透曲线左移,耗竭时间缩短,动态吸附量减小;Ca²⁺ 会提高背景溶液的离子强度,通过压缩双电层以及与污染物竞争吸附位点,减小污染物的吸附容量;提高流速,污染物更容易穿透吸附柱,吸附容量减小;提高污染物的浓度,单位时间内与吸附剂接触的污染物增多,吸附位点快速达到饱和,提高了吸附剂的饱和容量。用 Thomas 方程和 Yan 模型对试验数据进行拟合,发现模型拟合的结果与试验得到的结果非常接近,相关系数均不小于 0.97,说明 Thomas 模型和 Yan 模型可以较好地描述石墨烯复合材料对磺胺嘧啶的动态吸附过程。

参考文献

- [1] 吴春来,樊静. 石墨烯材料在重金属废水吸附净化中的应用[J]. 化工进展,2013,32(11):2668-2674,2694.
- [2] GRENNI P, ANCONA V, CARACCILO A B. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review [J]. Microchemical journal, 2018, 136:25-39.
- [3] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental

science & technology, 2015, 49(11):6772-6782.

- [4] 祁彦洁,刘菲. 地下水中抗生素污染检测分析研究进展[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1):1-11.
- [5] PRIETO-RODRÍGUEZ L, OLLER I, KLAMERTH N, et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents[J]. Water research, 2013, 47(4):1521-1528.
- [6] TAMBOSI J L, DE SENA R F, FAVIER M, et al. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes[J]. Desalination, 2010, 261(1):148-156.
- [7] STASINAKIS A S. Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion[J]. Bioresource technology, 2012, 121:432-440.
- [8] XU Y G, YU W T, MA Q, et al. Interactive effects of sulfadiazine and Cu (II) on their sorption and desorption on two soils with different characteristics[J]. Chemosphere, 2015, 138:701-707.
- [9] PERREAULT F, DE FARIA A F, ELIMELECH M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials[J]. Chemical society reviews, 2015, 44(16):5861-5896.
- [10] 崔智慧. 磁性氧化石墨烯负载砂子对水中 As(V) 的动态吸附研究[D]. 长沙:湖南大学, 2014.
- [11] 李亚娟,赵传起,洪沛东,等. 磁性还原石墨烯的制备及其对抗生素的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2018, 12(1):15-24.
- [12] 胡奇,李玉立,潘红玉,等. 改性木屑对水中苯胺的动态吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9):4663-4667.
- [13] CHU K H. Fixed bed sorption; Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 177(1/2/3):1006-1012.
- [14] MAITI S K, BERA D, CHATTOPADHYAY P, et al. Determination of kinetic parameters in the biosorption of Cr(VI) on immobilized *Bacillus cereus*, M₁₆ in a continuous packed bed column reactor[J]. Applied biochemistry & biotechnology, 2009, 159(2):488-504.

(上接第 34 页)

子筛选方法不断涌现,如利用抗药性选择融合子,马玉银等^[12]采用一定浓度的 NaNO₃ 选择再生培养基对佛罗里达侧耳与姬菇融合后代进行筛选得到一株双亲融合菌株。王淑珍等^[13]利用食用菌对潮霉素的自然抗性筛选香菇和松茸的融合子。用抗药性差异选择融合子时要控制药物的浓度,浓度过低则亲本生长过快,影响融合子的检出;浓度过高则融合频率降低^[6]。该研究结果显示,一定浓度的青霉素和硫酸链霉素对毛木耳 958 菌丝生长有明显的促进作用,菌落外观特征与对照菌株相比没有发生明显的变化;在试验浓度范围内,毛木耳 958 对制霉菌素和高浓度的卡那霉素有极强的敏感性,菌丝生长受到显著抑制,这与笔者前期对黑木耳的研究结果类似^[14]。锁状联合是黑木耳菌丝生长发育过程中明显的指示特征,可作为自然遗传标记。肖在勤等^[15]利用双亲都具有锁状联合的双核异核菌丝体为亲本,进行凤尾菇与金针菇科间的原生质体融合,并结合融合核分裂技术筛选融合子。该研究结果显示,青霉素、制霉菌素和卡那霉素高于 300 μg/mL 时,都能显著降低锁状联合菌丝的比率。经统计学分析显示,菌丝日生长速率与锁状联合菌丝比率之间呈极显著的正相关性。由此可以得出,制霉菌素或高浓度的卡那霉素能抑制毛木耳 958 的生长速率,可考虑作为育种的抗性筛选标记,但做筛选标记时应控制好抗生素的浓度,尽量减少其对锁状联合菌丝比率的影响。

参考文献

- [1] 张丹,郑有良. 毛木耳(*Auricularia polytricha*)的研究进展[J]. 西南农业学报, 2004, 17(5):668-673.
- [2] 赵爽,布达,刘宇,等. 毛木耳菌丝体营养优势菌株的筛选研究[J]. 中国食用菌, 2011, 30(5):8-9.
- [3] VEERALAKSHMI S, AHILA DEVI P, PRAKASAM V, et al. Molecular characterization and standardization of cultivation for wood ear mushroom [*Auricularia polytricha* (Mont.) Sacc.] [J]. International journal of biotechnology research, 2014, 2(5):60-64.
- [4] 杨新美. 关于进一步发展我国食用菌事业的商讨[J]. 中国食用菌, 1991(1):3-5.
- [5] 吕文英. 黑木耳和毛木耳中无机营养元素含量的测定与研究[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(4):30-31.
- [6] 曹文琴,郭顺星,徐锦堂. 大型真菌原生质体融合技术研究进展[J]. 生物学通报, 1998, 33(10):2-4.
- [7] 李秀霞. 生物学综合实验:下册[M]. 沈阳:东北大学出版社, 2013.
- [8] 张国广,黄家福,陈丽萍,等. 灵芝菌丝体对 4 种抗生素的敏感性研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(14):7701-7702, 7719.
- [9] 王妍,杜春梅,姜忠元,等. 不同培养基对黑木耳锁状联合菌丝比率的影响[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(35):49-50.
- [10] 张甜甜,张治中,张墨楠,等. 食用菌原生质体融合育种技术的研究进展(综述)[J]. 浙江食用菌, 2009, 17(3):29-31.
- [11] 王春晖. 食用菌领域原生质体技术研究应用浅析[J]. 中国食用菌, 2011, 30(3):3-5.
- [12] 马玉银,顾庆龙. 侧耳属种间原生质体融合杂种选育的研究[J]. 食用菌学报, 1994, 1(1):17-21.
- [13] 王淑珍,白晨,高雁,等. 松茸与香菇原生质体融合的研究[J]. 食用菌, 2003, 25(2):9-10.
- [14] 甄文爽,董锡文,杜春梅,等. 4 种抗生素对黑木耳黑 29 菌丝生长的影响[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(33):57-59.
- [15] 马玉银,李霖. 原生质体技术在食用菌遗传育种中的应用[J]. 中国野生植物资源, 2000, 19(6):1-4.