

固定化产黄青霉废菌体吸附铅与脱附平衡

徐 容 汤岳琴* 王建华 杨 红

(四川联合大学化学工程系, 四川成都 610065 E-mail: suucust @ rose.cnc.ac.cn)

摘要 研究固定化产黄青霉废菌体对 Pb^{2+} 的吸附与脱附平衡的结果表明, Pb^{2+} 的生物吸附受 pH 值的影响很大, 温度的影响则很小. EDTA 是洗脱固定化产黄青霉废菌体上所吸附 Pb^{2+} 的最佳脱附剂. 在保持脱附率为100%的条件下, EDTA 的初浓度、固定化废菌颗粒的吸附量与最大固液比之间存在正相关关系. 0.1mol/L 的 EDTA 在脱附 Pb^{2+} 时终浓度最高可达20700mg/L, 最大固液比可达290以上, 浓缩因子可达113, 对废水中的 Pb^{2+} 有很好的回收作用.

关键词 生物吸附, 固定化, 吸附平衡, 脱附平衡, 产黄青霉废菌体.

Adsorption and Desorption Equilibrium of Pb^{2+} by Immobilized Waste Mycelium of *Penicillium Chrysogenum* Particle

Xu Rong Tang Yueqin Wang Jianhua Yang Hong

(Department of Chemical Engineering, Sichuan Union University, Chengdu 610065 E-mail: suucust @ rose.cnc.ac.cn)

Abstract The result of adsorption and desorption equilibrium of Pb^{2+} by immobilized waste mycelium of *Penicillium chrysogenum* indicated that, the biosorption of Pb^{2+} was strongly affected by pH, but was not sensitive to temperature, EDTA was the optimum eluant for the elution of adsorbed lead by immobilized waste mycelium *P. chrysogenum* particle. At the condition of maintaining the elution efficiency in 100%, the stoichiometric relation among the concentration of the EDTA, the uptake capacity of immobilized waste mycelium particle and the maximum solid to liquid ratio could be described using given equation by the paper. When the concentration of EDTA was 0.1mol/L, the maximum eluate lead concentration could achieve 20700mg/L, the maximum ratio of solid to liquid could be over 290, the concentrate factor could achieve 113.

Keywords biosorption, immobilization, adsorption equilibrium, desorption equilibrium, *Penicillium chrysogenum*.

近年来用微生物作吸附剂处理低浓度的废水效果好^[1-3], 但因微生物细胞太小, 与水溶液分离较难, 易造成二次污染^[4]. 固定化微生物处理废水, 具有处理效率高, 稳定性强, 固液分离效果好等优点, 且可将金属脱附回收, 重新利用^[5]. 本研究在非活性产黄青霉菌对 Pb 有较强吸附特性的研究基础上, 将产黄青霉废菌体用海藻酸钙固定后, 研究固定化颗粒对 Pb 的吸附与脱附性质. 考察吸附过程的影响因素, 优化吸附条件: 筛选最佳脱附剂和脱附条件.

1 实验材料和方法

1.1 材料

固定化产黄青霉废菌体的制备: 将由四川

制药厂提供的产黄青霉废菌体制成不同直径的条状物, 在50—60 时烘干. 用3.3%—3.5% 的海藻酸钠溶液包裹后, 置于2%的氯化钙溶液中, 静置2h, 取出后在室温晾干, 制成与直径相等的圆柱形颗粒, 作为实验用固定化产黄青霉废菌体吸附剂.

1.2 实验方法

(1) 固定化产黄青霉废菌颗粒对 Pb^{2+} 的吸附平衡 精确称取一定量的固定化颗粒吸附剂置于250ml 的三角瓶中, 加入已配成适当浓度的 Pb^{2+} 溶液100ml, 调节 pH 到一定值, 然后置

* 联系人

徐容: 女, 26岁, 硕士, 现在核工业部第九研究设计院工作
收稿日期: 1997-11-08

于摇床上经22h的振荡混合吸附,吸附后pH值会发生变化,需再次调整pH到确定值,再经过2h的振荡混合吸附,以保证吸附在所需pH值下达到平衡.将吸附达平衡后的固液混合物过滤分离,清液送原子吸收光谱分析.

(2) 固定化产黄青霉废菌颗粒对 Pb^{2+} 的脱附平衡 将吸附平衡后经过滤分离出的颗粒菌体用去离子水冲洗3次后,在40—50℃下烘干,以备洗脱所用.精确称取一定量已吸附 Pb^{2+} 的固定化产黄青霉菌体颗粒置于100ml的三角瓶中,加入已配成适当浓度的脱附剂25ml,然后置于摇床上经24h振荡混合脱附,达平衡后过滤分离,所得滤液送原子吸收光谱分析.

1.3 测试方法

(1) pH 值测定 pHS-25型酸度计.

(2) 溶液中 Pb^{2+} 浓度的测定 PERKIN-ELMER 3030型原子吸收光谱仪.

2 结果与讨论

2.1 固定化产黄青霉废菌体对 Pb^{2+} 的吸附

(1) pH 值对吸附的影响 从图1可以看出,固定化产黄青霉废菌体对 Pb^{2+} 的吸附受溶液pH的影响很大.当pH小于5时,随着pH值的增加, Pb^{2+} 的吸附量几乎成线性增加,当pH值大于5后,随着pH的增加,吸附量增加缓慢,吸附趋于平衡.这主要是因为当酸性很强时(pH为2或3),溶液中 H^+ 浓度很大, H^+ 与 Pb^{2+} 一起竞争活性点,当 H^+ 被吸附,细胞壁则被质子化,使得菌体颗粒与 Pb^{2+} 之间静电排斥力较大,不易被吸附.随着pH值增加 H^+ 浓度减小, Pb^{2+} 与颗粒菌体之间的静电排斥力减小有利于吸附作用,所以吸附量增加.pH增加到5以后,吸附渐趋平衡,吸附量增加较少.

(2) 温度对吸附的影响 从图2可以看出,在10—30℃之间,温度对吸附的影响不大.此结果与牛慧^[6]研究的非活性产黄青霉菌对 Pb^{2+} 的吸附及 Volesky^[7]在研究岩衣藻对 Co 的吸附时得到的结论一致.由此可初步认为固定化产黄青霉废菌体对 Pb^{2+} 的生物吸附可能与离子交换有关,因为温度对离子交换的影响很小.

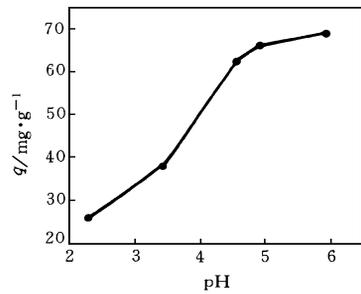


图1 pH 值对固定化颗粒吸附 Pb 的影响 (吸附剂量0.1g, $c_{0,Pb}$ 162mg/L, 温度20℃)

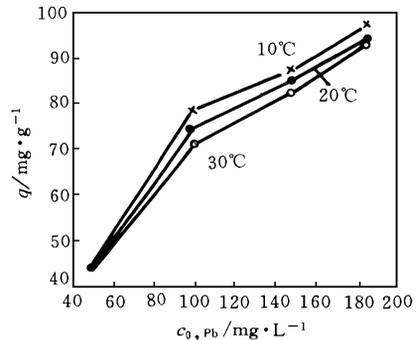


图2 温度对固定化颗粒吸附 Pb 的影响 (pH4.8—5.0, 吸附剂量0.1g)

(3) Pb^{2+} 初浓度与吸附剂量之比 (c_0/M) 对吸附的影响 固定pH和温度不变,改变吸附溶液中 Pb^{2+} 初浓度或吸附剂量时对吸附的影响如图3所示.从图3可以看出,当固定初浓度不变时,吸附量随 c_0/M 的增加而近似呈线性增加.当固定吸附剂用量不变时,吸附量随 c_0/M 的增加而增加,达到一最高值后又降低.这是由于 Pb^{2+} 对青霉菌体细胞壁有一定的破坏作用,牛慧在对不同浓度下产黄青霉菌吸附铅后的透射电镜观察中,得出在高浓度时其细胞壁表面结构疏松,细胞壁组织被破坏^[6].因此当 Pb^{2+} 初浓度较大时,菌体细胞壁被破坏,一些吸附了铅的小分子可溶性有机物被释放到溶液中去,而导致铅吸附量的减小.而固定溶液初浓度在较低的范围由于溶液中 Pb^{2+} 浓度较低,对固定化废菌体的破坏作用较小,随着 c_0/M 的增大, Pb^{2+} 的破坏作用也不会增加,所以随着吸附剂量的减小, Pb^{2+} 的吸附量增加.

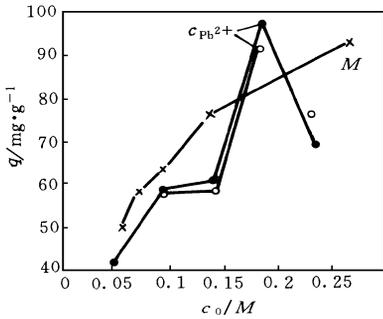


图3 c_0/M 对吸附的影响 (pH4.8—5.0, 温度 20 ± 1)

通过研究 pH 值, 温度与 c_0/M 对固定化废菌体吸附 Pb 的影响, 可以认为: pH 值与 c_0/M 对固定化废菌体吸附 Pb 的影响很大, 温度对吸附平衡的影响很小. 固定化废菌体对 Pb 的吸附的最佳 pH 在 5—5.5 之间. 用固定化废菌体吸附 Pb 时溶液的 Pb^{2+} 浓度不宜太高.

2.2 脱附平衡

2.2.1 脱附剂的选择

实验中, 主要选择了硝酸、硝酸铵、硝酸钠、硝酸钙、氯化钙、醋酸钾和乙二胺四乙酸 (EDTA) 作洗脱剂.

(1) 3种不同浓度的硝酸洗脱 实验结果见表1. 从表1可以看出, 硝酸浓度越大, 脱附率越高, 浓缩因子也越大. 说明溶液中 H^+ 浓度越大, 越有利于 H^+ 与细胞壁上活性点的结合, 从而越有利于 Pb^{2+} 的洗脱. 但从表1也可看出, 即使硝酸浓度为 1mol/L 时, 其对 Pb 的脱附率也只有 82%, 不能将固定化产黄青霉废菌颗粒上的 Pb 完全脱附下来. 硝酸的氧化性较强, 浓度太高, 易损坏固定化废菌颗粒, 破坏产黄青霉菌体的细胞壁, 使菌体不能再生利用.

表1 硝酸对固定化颗粒脱附的影响¹⁾

$c_{\text{硝酸}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{e, \text{Pb}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	脱附率/%	浓缩因子
1.00	235.0	82.24	1.29
0.10	209.5	72.88	1.15
0.01	133.0	41.34	0.73

1) 固液比4, 干菌 Pb 吸附量 71mg/g

(2) 一些二价或一价金属离子及络合剂的洗脱 结果如表2. 从表2可以看出, EDTA 的脱附率最高, 达 94% 以上, 而金属盐溶液对 Pb 的脱附率均很低, 最高也不超过 50%. 这是由于

产黄青霉废菌对 Pb 有特殊的亲和性, 其细胞壁上的活性点能选择吸附金属混合液中的 Pb^{2+} , 而对其它金属离子的吸附能力都较低, 因此即使溶液中其它金属离子的浓度较高也不易将 Pb^{2+} 从产黄青霉废菌体上洗脱下来, 所以金属盐的脱附率都较低. EDTA 是一种络合剂, 当溶液为中性时, 0.1mol/L 的 EDTA 与 Pb^{2+} 的络合系数^[8] 高达 10^{18} , 可以使溶液中游离的 Pb^{2+} 浓度趋于 0, 有利于菌体颗粒与 Pb^{2+} 的吸附平衡向脱附方向进行, 使已被固定化产黄青霉废菌颗粒吸附的 Pb^{2+} 从颗粒中释放出来, 从而达到洗脱, 并能使脱附进行得较为彻底.

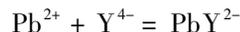
表2 金属盐和络合物对固定化颗粒脱附的影响¹⁾

脱附剂	$c_{\text{脱附剂}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{e, \text{Pb}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	脱附率/%	浓缩因子
NH_4NO_3	1.0	78	28.40	0.43
NaNO_3	1.0	71	25.85	0.39
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.1	108	39.64	0.59
CaCl_2	0.1	119	43.89	0.65
KAC	0.1	35	12.80	0.19
EDTA	0.1	257	94.46	1.41

1) 固液比4, 干菌 Pb 吸附量 68mg/g

2.2.2 固液比的选择

为了进一步检验 EDTA 的脱附性能, 用 0.1mol/L 的 EDTA 在不同固液比下进行实验, 结果见表3. 从表3可以看出, 随着固液比的增加, 脱附率依然很高, 接近 100%, Pb^{2+} 终浓度逐渐增大, 浓缩因子也逐渐增大. 根据 EDTA 与 Pb^{2+} 的络合原理计算 (EDTA 用 Y^{4-} 表示):



$$K = [PbY^{2-}] / ([Pb^{2+}][Y^{4-}])$$

$$K = 10^{18.04}$$

$$\text{则 } [PbY^{2-}] / ([PbY^{2-}][Y^{4-}]) = 10^{18.04}$$

因为 EDTA 与 Pb^{2+} 的络合比为 $1:1$ ^[8], 当脱附液中 Pb 终浓度约为 4000mg/L 时,

$$[PbY^{2-}] = 4/207 = 0.019(\text{mol/L})$$

溶液中, $[Y^{4-}] = 0.1 - 0.019 = 0.081(\text{mol/L})$

$$0.019 / (0.081[Pb^{2+}]) = 10^{18.04}$$

$$\text{则 } [Pb^{2+}] = 10^{-18.7}(\text{mol/L}) \quad 0$$

显然, 当脱附液中 Pb 终浓度接近 4000mg/L 时, 溶液中游离的 Pb^{2+} 浓度为 $10^{-18.7}\text{mol/L}$, 仍然趋近于 0, 所以固定化产黄青霉废菌颗粒上所吸附的 Pb 仍能完全释放出来, 使脱附率达到

100%。根据 EDTA 与 Pb^{2+} 络合原理, 只有当 EDTA 与 Pb 的络合物浓度接近 0.1mol/L , 溶液中未络合 Pb 的 EDTA 浓度趋近于 0 时, 溶液中游离的 Pb^{2+} 浓度才会增大, 即固定化产黄青霉废菌颗粒上所吸附的 Pb 不能被完全释放出来, 脱附率才会降低。

表3 EDTA 在不同固液比时对脱附的影响¹⁾

固液比/ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	$c_e, \text{Pb}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	脱附率/%	浓缩因子
4	270	96.30	1.48
8	536	95.91	2.95
12	821	97.95	4.51
16	1070	95.77	5.88
20	1388	99.40	7.63
30	1901	97.46	10.44
40	2592	99.66	14.24
50	3180	97.99	17.42
60	3790	97.21	20.82

1) 干菌 Pb 吸附量 77mg/g , EDTA 浓度 0.1mol/L

若降低 EDTA 的初浓度, 其最大固液比也将降低, 用 0.05mol/L 的 EDTA 作洗脱剂时, 结果列于表 4。从表 4 可知, 用较低浓度的 EDTA 作洗脱剂, 脱附固定化产黄青霉废菌颗粒上所吸附的 Pb, 只要固液比没有达到最大固液比, EDTA 对废菌颗粒的脱附就比较完全, 脱附率接近于 100%, 浓缩因子也随固液比的增大而增大, 有利于回收利用低浓度含 Pb 废水中的 Pb。从表 4 可以看出, 即使固液比高达 60, 脱附率仍然维持在 100%, 并没有降低, 说明以上对 EDTA 的脱附原理的探讨是正确的。

表4 EDTA 在不同固液比时对洗脱的影响¹⁾

固液比/ $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$	$c_e, \text{Pb}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	脱附率/%	浓缩因子
10	708	99.60	3.94
20	1378	95.30	7.56
30	2106	97.30	11.57
40	2878	99.85	15.80
50	3854	106.90	21.17
60	4386	101.40	24.10

1) 干菌 Pb 吸附量 72.08mg/g

从以上分析可以认为, EDTA 是脱附固定化产黄青霉废菌体颗粒上所吸附 Pb 的较为理想的脱附剂。在保持 EDTA 对 Pb 的脱附率接近 100% 的条件下, 其可能达到的最大固液比可以用公式 $(S/L)^* = (c_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Pb}} \cdot 1000) / q$ 来计算。用 0.1mol/L 的 EDTA 作洗脱液时, 最大可能达到的 Pb 终浓度为 20700mg/L , 浓缩因子

为 113, 浓缩效果很好。

3 结论

(1) 固定化产黄青霉废菌颗粒对 Pb^{2+} 的吸附受 pH 的影响较大, 在 pH 值为 2—5 时, 吸附量随 pH 值的增大而呈线性增加, 在 pH 值大于 5 以后, 逐渐趋于最大值。固定化产黄青霉废菌颗粒吸附 Pb^{2+} 的最佳 pH 值为 5—5.5。

(2) 温度对吸附的影响不大, 表明固定化废菌颗粒对 Pb^{2+} 的吸附可能与离子交换有关。

(3) Pb^{2+} 初浓度与吸附剂量之比对吸附的影响很大, 随 c^0/M 的增加, 吸附量增大, 吸附液初浓度不易太大。

(4) EDTA 是脱附固定化产黄青霉废菌颗粒上所吸附 Pb 的较为理想的脱附剂。在保持脱附率为 100% 的条件下, 用 0.1mol/L 的 EDTA 作脱附液时, Pb 终浓度最大为 20700mg/L , 固液比可达 295, 浓缩因子为 113。

参 考 文 献

- Mullen M D, Wolf D C et al. Bacterial sorption of heavy metals. Appl. Environ. Microbio., 1989, 55 (12): 3143—3149
- Guibal E, Roulph C et al. Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect of mechanisms and performances of uptake. Wat. Res., 1992, 26 (8): 1139—1145
- Friis N and Myres-Keith P. Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*. Biotechnol. Bioeng., 1986, 28: 21—28
- Azab M S and Peterson P J. Uptake of cadmium by fungi biomass. Microbios, 1990, 62: 23—28
- Patricia O Harris and Gerald J Ramelow. Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(2): 220—228
- 牛慧, 许学书等. 非生长产黄青霉吸附铅的研究. 微生物学报, 1993, 33(6): 459—463
- Kuyucak N and Volesky B. Accumulation of cobalt by marine alga. Biotechnol. Bioeng., 1989, 33: 809—814
- 华东化工学院分析化学教研组, 成都科技大学分析化学教研组编. 分析化学(第3版). 北京: 高等教育出版社, 1989: 156—158