

酵母菌-活性污泥法吸附处理含铬电镀废水的性能

尹华, 叶锦韶, 彭辉, 张娜, 谢丹平

(暨南大学环境工程系, 广州 510632, E-mail: ohjgc@jnu.edu.cn)

摘要: 研究了解脂假丝酵母(*Candida lipolytica* 1977)、产朊假丝酵母(*Candida utilis* 1225)和活性污泥处理含铬电镀废水的吸附与还原性能。结果表明, 解脂假丝酵母对废水的 pH 适应范围广。当 pH = 3.2 ~ 6.0 时, 25 g/L 菌体对电镀废水中 30.2 mg/L 总铬的去除率达 85.0%; 对 27.7 mg/L Cr^{6+} 的还原率高达 100%。2 株酵母协同处理电镀废水, 可以有效的提高铬的生物吸附效率, 对 30.2 mg/L 总铬的去除率达 91.1%。曝气生物吸附法研究结果表明, 该法是本研究中处理含铬电镀废水最有效的方法。10 g/L 酵母菌, 5 g/L 活性污泥处理 50.3 mg/L 总铬, 46.2 mg/L Cr^{6+} 水样 8 h 后, 去除率达 93.8%; 而当污泥浓度为 10 g/L 时, 去除率高达 99.5%。

关键词: 生物吸附剂; 假丝酵母; 铬; 电镀废水; 活性污泥

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)03-0061-04

Adsorbing Capability of Chromium-galvanized Waste Water by Yeast Activated Sludge

YIN Hua, YE Jin-shao, PENG Hui, ZHANG Na, XIE Dan-ping

(Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China E-mail: ohjgc@jnu.edu.cn)

Abstract: The capability of bioadsorption and bioreduction of chromium-galvanized wastewater by *Candida lipolytica* 1977, *Candida utilis* 1225, and activated sludge was discussed in this paper. The experimental results showed that the feasible pH range for *C. lipolytica* 1977 adsorption was wide. The removal and reduction ratios of *C. lipolytica* 1977 towards chromium-galvanized wastewater were 85.0%, and 100%, when pH was 3.2 ~ 6.0, and the concentrations of Cr(total) and Cr^{6+} were 30.2 mg/L, 27.7 mg/L respectively. The removal ratio increased to 91.1%, when the chromium-galvanized wastewater was treated by two strains together. The aerobic bioadsorption treatment of chromium-galvanized wastewater was investigated. The results demonstrated that this method was the optimal one for the treatment of this kind of wastewater in the study, the removal ratio was 93.8%, when the concentrations of yeast, activated sludge, Cr(total) and Cr^{6+} were 10 g/L, 5 g/L, 50.3 mg/L and 46.2 mg/L, respectively. The removal ratio increased to 99.5% accordingly, when the activated sludge content was 10 g/L.

Key words: biosorbent; *Candida* spp.; chromium; wastewater of galvanization; activated sludge

重金属铬是我国环境优先污染物之一, 对人体及其它生物具有强烈的三致效应^[1]。因此, 对含铬废水的处理, 已成了铬应用工业中一个必须要解决的环境问题^[2, 3]。由于现阶段应用于铬等重金属废水处理的化学法、离子交换法、电解法、活性炭吸附法等处理技术^[4~6], 具有费用较高、易产生二次污染等缺点, 因此, 近年来人们一直在致力于高效环保型除铬等重金属废水处理技术和工艺的研究与开发^[7, 8]。生物吸附法具有价廉、高效、无二次污染、菌种来源广泛等优点^[9, 10], 因而已成为重金属废水处理的研究热点^[11, 12]。

本文以解脂假丝酵母(*C. lipolytica*)和产朊假丝酵母(*C. utilis*)作为生物吸附剂, 研究了 2 株吸附菌株分别与活性污泥经振荡和曝气 2 种方式处理含铬电镀废水的吸附性能, 同时也研究了 2 株菌吸附铬的协同作用。期盼本文的研究工作能为重金属生物吸附的研究和开发提供一个新思路。

1 材料与方法

1.1 材料

C. lipolytica、*C. utilis* 由广东省微生物研究所菌种保存中心提供。

含铬电镀废水采集于广东省阳江市某电镀厂, 总 Cr、 Cr^{6+} 、 COD_{Cr} 、pH 值分别为 301.8 mg/L、276.6 mg/L、141.1 mg/L、1.94。吸附水样由该水样稀释得到。

活性污泥采集于中国石油化工股份有限公司广州分公司污水处理厂。

1.2 实验方法

(1) pH 值对铬生物吸附的影响 提取培养 24 h

收稿日期: 2003-08-15; 修订日期: 2003-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50278040); 广东省教育厅“千百十工程”基金资助项目(Q02021)

作者简介: 尹华(1960~), 女, 博士, 教授, 主要从事水污染控制方面的研究。

的 *C. lipolytica* 和 48 h 的 *C. utilis*, 分别投加于 100 mL 总 Cr 30.2 mg/L、 Cr^{6+} 27.7 mg/L 的含铬废水中, 同时投加活性污泥, 调节 pH 值. 菌体和污泥浓度分别为 25 g/L 5 g/L (湿重). 30 °C 150 r/min 振荡吸附 8 h, 用二苯碳酰二肼法分别测定吸附后上清液总 Cr 与 Cr^{6+} 含量, 确定总 Cr 的去除率与 Cr^{6+} 的还原率.

(2) 培养时间对铬生物吸附的影响 提取不同培养时间的 *C. lipolytica*、*C. utilis* 菌体, 分别投加于 30.2 mg/L 含铬废水中, 调节 pH 值至 3.3, 振荡吸附 8 h.

(3) *C. lipolytica* 和 *C. utilis* 对铬的联合处理 提取培养 24 h 的 *C. lipolytica* 和 48 h 的 *C. utilis*, 按不同配比混合投加于 30.2 mg/L 含铬废水中, 总菌浓度为 25 g/L (湿重). 确定两吸附菌株对铬的协同处理性能.

(4) 预处理对菌体吸附铬的影响 *C. lipolytica*、*C. utilis* 菌体经 0.1 mol/L NaOH 预处理 30 min 后, 50 mg/L NH_4Cl 活化 15 min. 投加于 30.2 mg/L 含铬废水中, 调节 pH 值至 3.3, 振荡吸附 8 h 后, 确定预处理后 2 株吸附菌株对铬进行独立及联合处理的生物吸附性能.

(5) *C. lipolytica* 和 *C. utilis* 对铬的曝气吸附 提取预处理后两吸附菌株细胞, 投加于 2 L 总 Cr 50.3 mg/L、 Cr^{6+} 46.2 mg/L 的含铬废水中. 投加量为总菌浓度 10 g/L、污泥浓度 5 g/L (湿重). 调节 pH 值至 3.3, 曝气吸附 8 h.

(6) 活性污泥对照 取预处理后 2 吸附菌株细胞, 投加于含不同浓度活性污泥的 50.3 mg/L 含铬电镀废水中, 投加浓度 10 g/L, 曝气吸附 8 h.

2 结果与分析

2.1 pH 值对铬生物吸附的影响

pH 值对 *C. lipolytica*、*C. utilis* 吸附铬的影响实验结果表明, *C. lipolytica* 在实验所设定的 pH 范围内, 对该电镀废水具有很强的还原与吸附能力. 对废水中浓度为 30.2 mg/L 总铬的去除率均超过了 70%, 当 pH 值为 3.2 ~ 6.0 时, 去除率最高达 85.0%, 对 Cr^{6+} 的还原高达 100%. 由于在低 pH 值下, 该菌株具有良好的铬还原与去除特性, 因而对一般呈酸性的重金属废水的处理具有较强的实用价值.

图 1 中 *C. utilis* 对铬的吸附结果显示, pH 值是该菌株吸附铬的重要影响因素. 在 pH 值为 2.4 ~ 5.4 时, 对 Cr^{6+} 的还原随着 pH 值的上升而显著下

降, 还原率最高为 83.3%, 而最低值仅为 36.2%; 对铬的去除在低的 pH 值时效果较差, 当 pH 在 3 ~ 4 时效果较好, 去除率最高为 61.3%. 该酵母菌对铬的还原与去除呈现此变化趋势, 主要是由于在低的 pH 值下, 铬易发生还原反应, 菌体细胞为铬的还原提供了合适的内环境与还原物^[10, 13]. 但是 *C. utilis* 对低 pH 值的抗性没有 *C. lipolytica* 强, 所以在酸性较强时对铬的吸附与体内积累性能较差. 而在合适的 pH 值下 (pH = 3 ~ 4), 对铬的还原与吸附效果有较大的改善.

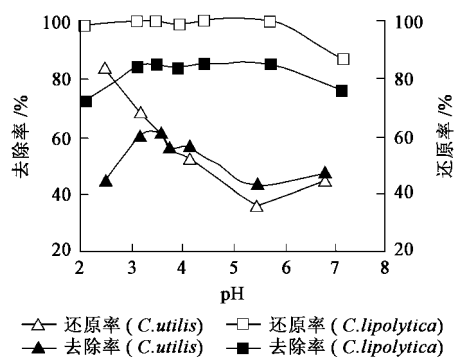


图 1 pH 值对铬生物吸附的影响

Fig. 1 The effect of pH on bioadsorption of chromium

2.2 培养时间对铬生物吸附的影响

不同培养时间提取的菌体细胞对含铬电镀废水的处理结果如图 2 所示. 结果表明, *C. lipolytica* 不同生长周期的细胞, 对该电镀废水中 Cr^{6+} 的还原解毒效果非常理想, 还原率均超过了 99.0%, 去除率的最低值也达 71.2%. 当培养时间为 24 h 时, 去除效果最佳, 对 30.2 mg/L 的含铬废水去除率高达 86.7%; 当时间在 36 ~ 48 h 时, 去除率为 81.4% ~ 83.9%. 因此, 该菌株处于不同生长周期的菌体, 对废水中的铬都具有很强的还原解毒与吸附去除能力. 由于该菌株经较短时间的扩大培养后, 就可以收获到大量的菌体细胞, 并能对铬进行高效的吸附去除. 因此, 在吸附剂的生产中, 可通过连续发酵培养, 使菌株的生长周期长时间处于对数期或稳定期, 那么, 菌体细胞的收获代时可控制在 2 ~ 3 h, 因而具有很高的实际应用价值. 与 *C. lipolytica* 相比, *C. utilis* 的除铬性能相对较弱. 在培养时间为 42 ~ 55 h 时, 有一个峰值, 其中在 48 h 时, 效果最佳, 还原率与去除率分别为 67.7%、61.3%.

2.3 *C. lipolytica* 和 *C. utilis* 对铬的联合处理

如图 3 所示, 联合处理能有效地促进铬的去除, 当 *C. lipolytica* 投加量为总菌投加量的 34.2% 时, 对 30.2 mg/L 铬的去除达 91.1%, 比 *C. lipolyti-*

ca、*C. utilis* 单独处理分别上升 11.3 %、22.2 %。该促进作用可能与 2 菌株的特性有关,如 *C. utilis* 是维生素的产生菌、*C. lipolytica* 是胞外脂肪酶产生菌^[14]。2 菌株的分泌物可能激活或强化对方的某种生化反应,也可能对铬的还原、去除产生直接影响^[10]。

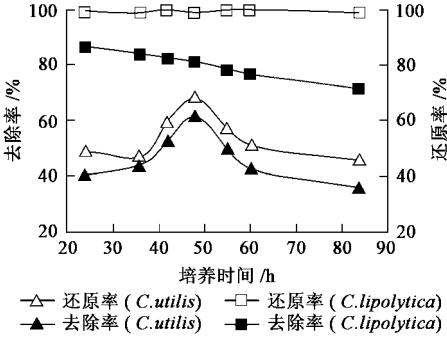


图 2 培养时间对铬生物吸附的影响

Fig. 2 The effect of culture time on bioadsorption of chromium

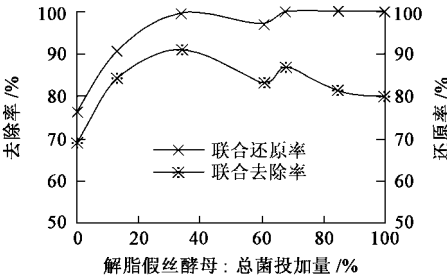


图 3 酵母联合处理含铬电镀废水的效果

Fig. 3 The co-treatment of yeasts on bioadsorption of chromium-plated waste water

2.4 预处理对菌体吸附铬的影响

如图 4 所示,预处理对 2 株吸附菌株均具有促进作用.其中 *C. lipolytica* 对铬的去除率高达 93.5 %;2 菌株预处理后的联合作用更加显著,对 30.2 mg/L 含铬电镀废水的还原与去除率均达 100 %.因此,NaOH 与 NH₄Cl 作为预处理剂是行之有效的,其中 0.1 mol/L NaOH 可能起了清洗细胞表面残留培养物的作用,而 NH₄Cl 则可能具有活化细胞内生化反应的作用^[15]。

2.5 *C. lipolytica* 和 *C. utilis* 对铬的曝气吸附实验结果

C. lipolytica 和 *C. utilis* 对含铬电镀废水的曝气吸附处理结果如图 5。结果表明,曝气活性污泥生物吸附法是这类重金属废水的有效处理工艺。在本实验中,生物吸附剂的浓度为 10 g/L,仅为振荡吸附时的 40 %。同时,废水中总 Cr 浓度增加到 50.3 mg/L,而处理效果仍然非常理想。*C. lipolytica*

对铬的去除达 88.4 %;2 生物吸附剂联合处理的效果更佳,对铬的去除高达 93.8 %。

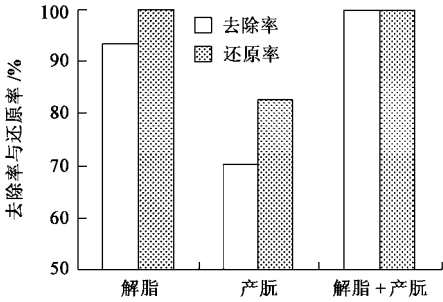


图 4 预处理对菌体吸附铬的影响

Fig. 4 The effect of pretreatment of cells on bioadsorption of chromium

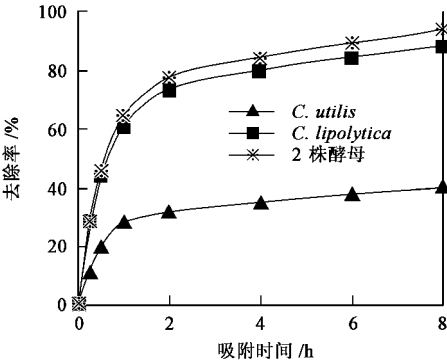


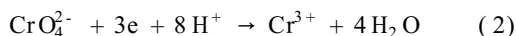
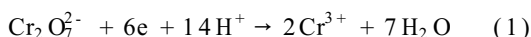
图 5 铬的曝气生物吸附实验结果

Fig. 5 The experiment of aerobic bioadsorption on chromium

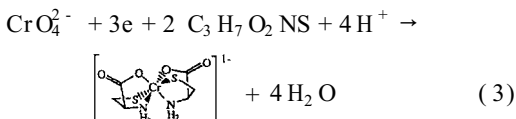
3 条吸附曲线的增长速率均可分为 2 个阶段,在吸附开始的较短时间内,生物吸附剂对铬的去除率快速增长.当吸附时间为 1 h 时,铬的去除率约占 8 h 去除率的 68.4 %~71.1 %。此时,2 菌株联合处理及 *C. lipolytica*、*C. utilis* 单独处理,对铬的吸附反应方程式和相关系数 r 分别为: $y = 61.198x + 7.9709, 0.9604$; $y = 58.289x + 7.9156, 0.9568$; $y = 27.829x + 2.5876, 0.9752$ 。变化趋势呈较强的线性相关,其中 2 菌株联合处理的增长速率最大,为 61.198,是 *C. utilis* 单独吸附时增长速率的 2.2 倍。吸附处理 2 h 后,2 株吸附剂对铬的去除均进入缓慢增长的阶段。可能此时生物吸附剂对铬的吸附主要以跨细胞膜的体内积累为主。

曝气吸附法对较高浓度含铬电镀废水的有效处理,主要与曝气的 2 个作用有关:①曝气为铬的生物吸附提供了一个均匀搅拌的环境,这样更有利于形成吸附菌株与活性污泥组成的团状物,为两者的抗铬毒性提供有利的缓冲环境;同时,曝气也有利于铬与吸附菌株的充分接触;②铬的生物还原、吸附与生物积累是个好氧的过程。曝气为铬的有效吸附去

除提供了好氧环境,其中六价铬的还原如方程式(1)~(3)^[41]:



与生物大分子某些基团的反应以半胱氨酸为例:



从上述反应式可以看出,铬的还原解毒需要消耗电子和以 $[\text{H}^+]$ 为代表的还原力,如(1)、(2)2式。在电解法处理重金属铬中,电子的提供由直流电产生。而在生物吸附法中,这些电子及还原物质的产生主要来自于微生物体内大分子葡萄糖、脂类、蛋白质等的分解。本研究中所选用的2株吸附剂均是好氧菌,因此,曝气法可以为这2株生物吸附剂提供生物大分子分解与铬还原、积累所需要的氧。

2.6 活性污泥对照实验

当活性污泥单独投加时,对电镀废水中铬的还原解毒与吸附效果并不明显,吸附液混浊不清,污泥沉淀性能差。图6结果显示,当污泥浓度为10g/L时,对50.3mg/L总Cr、46.2mg/L Cr^{6+} 的去除率与还原率仅为5.7%、8.9%。光学显微镜观察发现,此时大部分污泥的菌胶团发生解体。

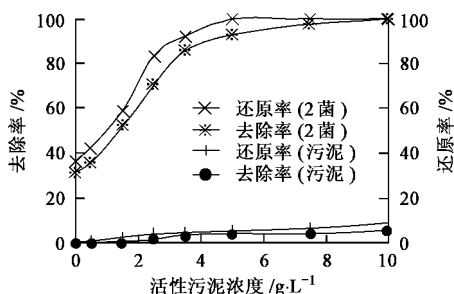


图6 活性污泥对照实验结果

Fig. 6 The control experiment of activated sludge

10g/L的混合酵母与活性污泥联用后,两者间的协同促进作用非常显著。如当污泥浓度为0时,2株酵母对该含铬电镀废水的去除率与还原率仅为31.2%、36.0%。吸附后菌体沉淀性能差。随着污泥浓度的增加,菌与污泥对铬的曝气吸附去除率迅速增长。当污泥浓度为5g/L时,对铬的去除与还原分别高达92.7%、100%。当污泥浓度达10g/L时,去除率高达99.5%。曝气后,静置10min就可以实现固液分离。两者的协同促进作用主要是由于活性污泥可以为生物吸附剂提供一个稳定的缓冲环境,同时污泥中的微生物也具有一定的解毒能力;在该缓

冲环境中,生物吸附剂对铬的高效还原解毒能力是铬生物去除的关键。还原后,高毒性的六价铬主要形成了低毒性的三价铬,有效的降低了铬对污泥及吸附剂的毒性破坏,污泥仍能以菌胶团存在。

3 结论

(1) *C. lipolytica* 是对重金属铬具有良好吸附性能的生物吸附剂,对废水的pH值适应范围广。当pH=3.2~6.0时,对总Cr浓度为30.2mg/L的含铬水样去除率达85.0%,对27.7mg/L Cr^{6+} 的还原率高达100%。

(2) *C. lipolytica* 和 *C. utilis* 联合活性污泥法处理含铬电镀废水,可以有效的提高铬的生物吸附效率。对30.2mg/L总Cr的去除率达91.1%。

(3) 本研究中曝气生物吸附法是处理含铬电镀废水最为有效的方法。10g/L菌体,5g/L活性污泥处理总Cr50.3mg/L、 Cr^{6+} 46.2mg/L水样8h后,对铬的去除率高达93.8%。当污泥浓度为10g/L时,去除率达99.5%。

参考文献:

- [1] Ellen J O Flaherty, Brent D Kerger, Sean M Hays. A Physiologically Based Model for the Ingestion of Chromium (III) and Chromium (VI) by Humans [J]. Toxicological Sciences, 2001, 60 (2): 196 ~ 213.
- [2] Andre S Ellis, Thomas M Johnson, Thomas D Bullen. Chromium Isotopes and the Fate of Hexavalent Chromium in the Environment [J]. Science, 2002, 295 (15): 2060 ~ 2062.
- [3] Terry P A, Stone W. Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans* [J]. Chemosphere, 2002, 47 (3): 249 ~ 255.
- [4] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理, 第二版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 12.
- [5] Tenorio J A S, D C R Espinosa. Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins [J]. Waste Management, 2001, 21 (7): 637 ~ 642.
- [6] Qin C Q, Du Y M, Zhang Z Q, et al. Adsorption of chromium (VI) on a novel quaternized chitosan resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90 (2): 505 ~ 510.
- [7] 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 等. 生物吸附剂的制备及其对铬的吸附性能 [J]. 环境化学, 2002, 21 (2): 144 ~ 148.
- [8] Nourbakhsh M N, Kilicarslan S, Ilhan S, et al. Biosorption of Cr^{6+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions in industrial waste water on *Bacillus* sp [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85 (2): 351 ~ 355.
- [9] Gupta V K, Shrivastava A K, Neeraj Jain. Biosorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions by Green Algae *Spirgyra Species* [J]. Water Research, 2001, 35 (17): 4079 ~ 4085.
- [10] Olga Muter, Aloizis Patmalnieks, Alexander Rapoport. Interrelations of the yeast *Candida utilis* and Cr(VI): metal reduction and its distribution in the cell and medium [J]. Process Biochemistry, 2001, 36 (10): 963 ~ 970.
- [11] 林种玉, 周朝晖, 吴剑鸣, 等. 地衣芽孢杆菌 R08 吸附和还原钯 (Pd^{2+}) 的研究 [J]. 科学通报, 2002, 47 (5): 357 ~ 360.
- [12] Yilmaz E I. Metal tolerance and biosorption capacity of *Bacillus circulans* strain EBI [J]. Research in Microbiology, 2003, 154 (6): 409 ~ 415.
- [13] Ayla Özer, Dursun Özer. Comparative study of the biosorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats [J]. Journal of Hazardous Material, 2003, 100 (1): 219 ~ 229.
- [14] 郭显章, 郭敏辰. 脂肪酶分子生物学研究进展 [J]. 食品与生物技术, 2002, 21 (1): 94 ~ 98.
- [15] Bai R S, Abraham T E. Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans* [J]. Water Research, 2002, 36 (5): 1224 ~ 1236.