

深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 胞外多糖对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能研究

周维芝^{1,2}, 李伟伟¹, 张玉忠², 高宝玉¹, 王敬³

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 山东大学微生物技术国家重点实验室, 济南 250100; 3. 山东大学环境研究院, 济南 250100)

摘要: 采用深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 分泌的胞外多糖(EPS)分别对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 进行吸附, 研究了多糖用量、pH、吸附时间和共存离子对 EPS 吸附性能的影响及 EPS 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附热力学。结果表明, EPS 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量随 EPS 投加量的增加而减小。EPS 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的最佳吸附 pH 分别为 4.5~5.5 和 4.5~6.0。EPS 对 Cu^{2+} 的吸附平衡时间为 90 min, 对 Pb^{2+} 的吸附平衡时间则长达 180 min。共存离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 的加入均降低了 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附量, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的加入降低了 EPS 对 Cu^{2+} 的吸附量, 但低浓度的 Na^{+} 和实验范围浓度的 K^{+} 不仅没有降低反而增加了 EPS 对 Cu^{2+} 的吸附量。Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 方程均能较好地描述 SM9913 胞外多糖吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的热力学过程, 由 Dubinin-Radushkevich 方程得到 SM9913 胞外多糖对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的最大吸附量分别为 243.3 mg/g (10℃) 和 36.7 mg/g (40℃)。胞外多糖吸附金属离子前后的红外光谱分析表明, 多聚糖中 C—O—C、乙酰基和羟基是起主要吸附作用的官能团。

关键词: 深海适冷菌; 胞外多糖; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; 生物吸附

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0200-06

Biosorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} by an Exopolysaccharide from the Deep-Sea Psychrophilic Bacterium *Pseudoalteromonas* sp. SM9913

ZHOU Wei-zhi^{1,2}, LI Wei-wei¹, ZHANG Yu-zhong², GAO Bao-yu¹, WANG Jing³

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 2. State Key Laboratory of Microbial Technology, Shandong University, Ji'nan 250100, China; 3. Environment Research Institute, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Biosorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} by exopolysaccharide (EPS) from the deep-sea psychrophilic bacterium *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 was investigated. The influence of EPS dosage, pH, equilibrium time and coexisted-ions on adsorption property and the adsorption isotherm of this EPS were studied. The results show that the equilibrium adsorption capacity (Q_e) decreases with the increase of EPS dosage. The optimum pH for the adsorption of Pb^{2+} is 4.5-5.5, and for the adsorption of Cu^{2+} is 4.5-6.0. The adsorption equilibrium of Cu^{2+} onto the EPS is attained within 90 min, while the Pb^{2+} adsorption equilibrium time is 180min. Q_e of Pb^{2+} decreases with the addition of coexisted-ions such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} and K^{+} . Addition of Ca^{2+} , Mg^{2+} also decreases the Q_e of Cu^{2+} , but low dosage of Na^{+} and tested dosage of K^{+} increase the Q_e of Cu^{2+} . Both Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm equations could well describe the thermodynamics process of Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorbed onto the EPS. The maximum adsorption capacity of the EPS determined by Dubinin-Radushkevich isotherm equation for Pb^{2+} and Cu^{2+} are 243.3 mg/g (10℃) and 36.7 mg/g (40℃), respectively. IR analysis demonstrates that the group of C—O—C, acetyl and hydroxyl of polysaccharide are the main functional groups for binding metal ions.

Key words: deep-sea psychrophilic bacterium; exopolysaccharide; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; biosorption

在含重金属废水的处理技术中, 传统去除方法(化学沉淀法、电解法、离子交换法、膜分离法和活性炭吸附法)一般只适用于重金属离子含量较高的情况, 当重金属离子浓度较低($< 100 \text{ mg/L}$)时, 传统处理方法或是费用昂贵或是吸附效率不高, 在应用上受到限制。生物吸附法具有吸附剂价廉易得, 在低浓度金属溶液中去除效率高、选择性好、适用范围宽、吸附过程中没有二次污染等优点, 是一种新兴的、颇具应用前景的技术^[1, 2]。研究表明, 胞外聚合物在去除水溶液中的重金属中起重要的作用^[3], 而胞外多

糖(EPS)是胞外聚合物的主要成分之一^[1], 含有大量阴离子基团, 是有效吸附金属离子的关键部分。虽然已有不少关于生物胞外多糖吸附重金属离子的文献报道, 但这些微生物多来源于自然水体或活性污泥, 对于水处理中常遇到的低温和含盐环境适应性较

收稿日期: 2008-01-08; 修订日期: 2008-04-11

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z326); 国家自然科学基金项目(50878120); 山东省优秀中青年科学家奖励基金项目(2007BS08004); 山东省博士后创新基金项目(200701006)

作者简介: 周维芝(1970~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为污水处理技术与资源化技术, E-mail: wzzhou@sdu.edu.cn

差.深海微生物长期生活在高压、低温、弱光、寡营养的流动环境,其胞外多糖的结构和性能具有适应其自身生活环境的特点,海洋微生物特别是深海微生物胞外多糖对重金属的吸附行为和机制方面鲜有报道.山东大学微生物重点实验室从日本冲绳槽(25°56'N、125°09'E)1 855 m 深的海底采集的淤泥中,筛选得到适冷假交替单孢菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913,利用分子筛层析、离子交换层析和 HPLC 等技术对该菌分泌的胞外多糖进行了分离纯化,并利用质谱和核磁共振等技术对多糖的结构进行了解析.结果表明,*Pseudoalteromonas* sp. SM9913 分泌的胞外多糖是一个高度乙酰化的葡萄糖聚糖^[4],它在低温和/或含盐条件下具有较高的絮凝活性,絮凝效果好于同条件下的硫酸铝^[5].本试验通过该深海适冷菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 胞外多糖吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ,对该胞外多糖吸附重金属的规律进行了研究,为深海微生物胞外多糖在重金属吸附中的应用做初步探索.

1 材料与方法

1.1 主要仪器设备及试剂

火焰原子吸收分光光度计(AS-900,普析通用),5804R 型高速冷冻离心机(Eppendorf,德国),RH-Q 型全温振荡器,铅、铜标准溶液(500 mg/L,山东省疾病预防控制中心),20SX 型 FT-IR 光谱仪.

1.2 SM9913 的培养和 EPS 的制备

假交替单孢菌 *Pseudoalteromonas* sp. SM9913,从 1 855 m 深的海底泥样中筛得.

取适量菌种接种到液体发酵培养基,于 12℃,200 r/min 下摇瓶发酵 72 h.将发酵液于 4℃,10 000 r/min 离心 10 min,得上清液.向上清液中加入适量无水乙醇,沉淀出胞外聚合物后离心分离,并溶于水,然后浓缩,加入一定体积的氯仿和丁醇,搅拌 20 min,于 4℃、10 000 r/min 离心 10 min 脱蛋白.再次向上清液中加入适量无水乙醇,将多糖析出再离心,即初步得到 SM9913 的胞外多糖.然后将其配成 10 g/L 的溶液备用.

1.3 吸附试验

取 50 mL 10 mg/L 的 Pb^{2+} 或 Cu^{2+} 溶液于 250 mL 锥形瓶中,调节所需 pH 值后,加入定量 EPS,以 200 r/min 的速度置于恒温摇床振荡,4 h 后取出过滤,并用火焰原子吸收分光光度计测定滤出液的 Pb^{2+} 或 Cu^{2+} 含量.同时以纯净水代替 EPS 做空白.

2 结果与讨论

2.1 影响吸附效率的因素

2.1.1 EPS 投加量

投加量对 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响如图 1 所示.可以看出,随着加入量的增大,EPS 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的平衡吸附量均逐渐减少,且 EPS 用量的变化对 Pb^{2+} 吸附量的影响更为明显.结果表明,在一定浓度的金属离子溶液中,EPS 的浓度越低,其吸附量就越高.这是因为,EPS 的用量越少,单位质量 EPS 所包围的金属离子就越多,金属离子就越容易与吸附剂上的活性位点结合而被吸附,吸附量就越高.然而 EPS 的适量增加有助于 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 去除率的提高,因此,本研究中 EPS 吸附 Pb^{2+} 的用量定为 0.2 g/L,EPS 吸附 Cu^{2+} 的用量定为 0.1 g/L.

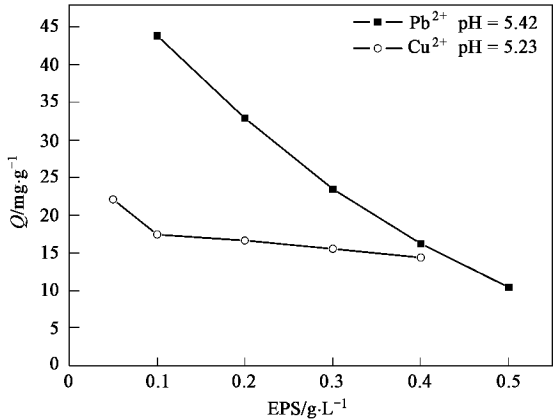


图 1 EPS 投加量对吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

Fig.1 Effect of EPS dosage on biosorption of Pb^{2+} and Cu^{2+}

2.1.2 pH 值

不同 pH 值下,EPS 对 Pb^{2+} 或 Cu^{2+} 的吸附量如图 2 所示.可以看出,当 pH 在 4.5 ~ 5.5 时 EPS 对

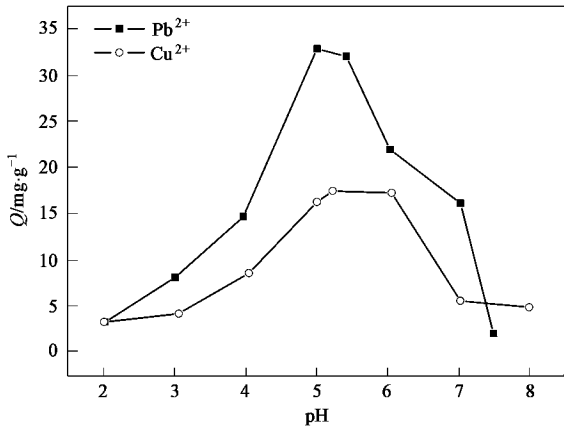


图 2 pH 值对 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

Fig.2 Effect of pH on biosorption of Pb^{2+} and Cu^{2+}

Pb^{2+} 的吸附量较高, 当 pH 在 4.5 ~ 6.0 时 EPS 对 Cu^{2+} 的吸附量较高. 对大多数生物吸附过程而言, pH 非常重要, 它直接影响着金属离子的溶解度和多糖中各种化学基团的离子化程度^[6]. pH 较低时, 多糖表面基团所提供的吸附活性位点被氢离子或水合氢离子占据, 同时由于同电荷的斥力作用阻碍金属离子对多糖的靠近, 使得 EPS 的吸附能力较弱. 当 pH 值逐渐增大时, H^+ 的浓度降低, 金属离子的吸附量也就随之增大. 因此在酸性范围内, 增大 pH 值有利于 EPS 对金属离子的吸附. pH 继续增大, 由于金属离子的水解导致实际以 Pb^{2+} 或 Cu^{2+} 形式存在的离子浓度减少, 其吸附量也就下降了^[7].

2.1.3 吸附时间

吸附时间对 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响如图 3 所示. 可以看出, EPS 对金属离子的吸附过程大致分 3 个阶段: 快速阶段、下降阶段和动态平衡阶段. 在初始 30 min (Cu^{2+}) 或 60 min (Pb^{2+}) 内, 随着吸附时间的延续, EPS 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量都快速增加, 之后, 吸附量逐渐下降直至动态平衡. EPS 是负电性的生物高分子, 加入后首先以静电力吸引带正电的金属离子, 表现为初始的快速吸附阶段. 随振荡的继续, 金属离子与多糖的官能团(吸附点)的结合逐渐牢固, 而由静电力吸附不牢固的金属离子, 特别是外层离子解析下来, 表现为吸附下降阶段. 最后 2 种吸附作用达到平衡, 进入吸附动态平衡阶段. 但 EPS 吸附 Pb^{2+} 的下降阶段持续时间较长(120 min), 振荡

180 min 后开始才转入吸附平衡阶段. 而 EPS 吸附 Cu^{2+} 的下降阶段只持续了 30 ~ 60 min, 在振荡 90 min 时转入吸附平衡阶段. 这可能是由于同价态下 Pb^{2+} 的离子半径和质量都比较大, 吸附过程较慢, 达到平衡的时间也较长.

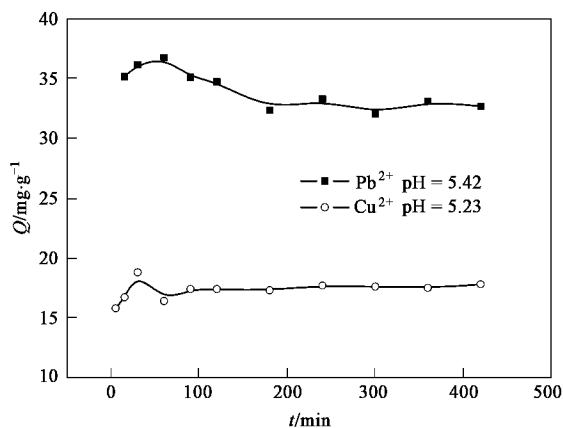


图 3 吸附时间对 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

Fig.3 Effect of contact time on biosorption of Pb^{2+} and Cu^{2+}

2.1.4 其它共存离子的影响

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 是海水中含量最高的金属离子, 也是工业废水中常见的轻金属离子, 考察它们对 EPS 吸附性能的影响, 可以为 EPS 的实际应用提供一定的理论基础. 为避免其它阴离子的影响, 所研究的共存金属离子均由其硝酸盐提供. 共存离子对 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响如图 4 所示.

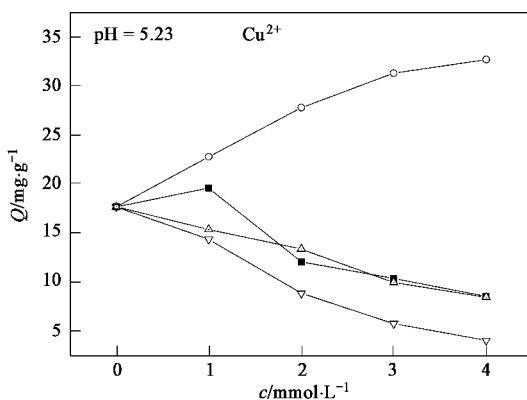
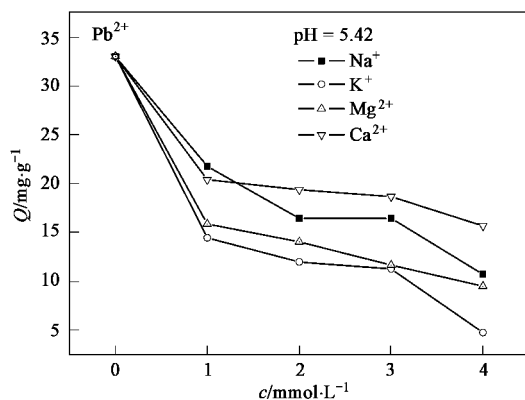


图 4 共存离子对 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响

Fig.4 Effect of co-ions on biosorption of Pb^{2+} and Cu^{2+}

从图 4 可以看出, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 对 EPS 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响是不同的. 4 种离子的加入都使 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附量下降, 其中 K^+ 的影响最大, 其次是 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} . 这是由于多糖表面可结合

金属离子带负电荷基团的数目是有限的, 共存离子对多糖羟基、羰基等配位基团(活性结合点)的竞争, 使得 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附量明显减少. 而 4 种离子对 EPS 吸附 Cu^{2+} 的影响几乎相反, Ca^{2+} 的影响最大,

Mg^{2+} 次之,低浓度的 Na^+ 和实验浓度范围的 K^+ 不仅没有降低反而增加了 EPS 对 Cu^{2+} 的吸附.相关研究^[6~12]表明,金属离子的加入或多或少地减少了生物吸附剂对目标离子的吸附,而共存离子出现协同作用的情况很少,目前仅在被吸附离子是 Cu^{2+} 或 Co^{2+} 的研究中发现.如 Kuyucak 等^[8]发现, K^+ 的存在促进了泡叶藻对 Co^{2+} 的吸附,Vijayaraghavan 等^[9]在甲壳素对 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的生物吸附研究中同样发现, Na^+ 和 K^+ 的加入促进了甲壳素对 Cu^{2+} 的吸附.这可能是由于长期的进化使得微生物及其分泌物对周围环境的金属离子具有了一定的选择吸附能力, Cu^{2+} 或 Co^{2+} 是细胞内与蛋白质结合的对微生物生存具有重要作用的元素,EPS 可能会通过起调节机体活动的 Na^+ 、 K^+ 等元素帮助吸收这些有用的微量元素,而避免吸附有毒害作用的 Pb^{2+} . Vijayaraghavan 等^[9]则认为这可能是由加入的阴离子结合被吸附的金属离子共同吸附沉淀到吸附剂表面引起的. Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子带有较高电荷,竞争吸附力强,它们的加入占据了部分 EPS 吸附位从而降低了 EPS 对

带有同等电荷的 Cu^{2+} 的吸附.

2.2 热力学吸附特征

通常一种吸附剂的吸附量取决于被吸附金属的平衡浓度,等温吸附方程通常也就是对这 2 种参数之间相关性的拟合.表 1、表 2 是分别应用 Freundlich、Langmuir 和 Dubinin-Radushkevich 吸附等温方程对不同温度下 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 数据的拟合结果.

2.2.1 Freundlich 吸附等温式

Freundlich 等温方程可表示为: $Q_e = kc_e^{1/n}$
式中, Q_e 为平衡吸附量, mg/g ; k 为与吸附能力有关的常数, g/L ; c_e 为吸附平衡时的溶液浓度, mg/L ; n 为与温度有关的常数,当 n 在 1~10 之间时易于吸附^[12].

由表 1、表 2 可见, Freundlich 能较好地拟合 EPS 吸附金属离子的数据.这说明 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的过程主要是物理化学吸附过程,金属离子和 EPS 之间存在某些化学反应^[3].又 $n > 1$, 所以 EPS 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附容易进行^[12].

表 1 不同吸附模型拟合 EPS 对 Pb^{2+} 吸附的热力学参数
Table 1 Isotherm constants of various models for Pb^{2+} biosorption onto EPS

模型	参数	温度/ $^{\circ}\text{C}$		
		10	20	35
Freundlich	$K/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	1.464	1.114	1.162
	n	1.091	1.067	1.058
	R^2	0.952 8	0.964 2	0.925 1
Langmuir	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	1 111	1 250	1 250
	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	10.08×10^{-4}	7.230×10^{-4}	7.840×10^{-4}
	R^2	0.263 3	0.189 7	0.118 0
Dubinin-Radushkevich	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	243.3	216.7	226.0
	$B/\text{kJ}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	13.20×10^4	14.50×10^4	11.00×10^4
	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	19.46	18.57	21.32
	R^2	0.928 8	0.929 6	0.906 1

表 2 不同吸附模型拟合 EPS 对 Cu^{2+} 吸附的热力学参数
Table 2 Isotherm constants of various models for Cu^{2+} biosorption onto EPS

模型	参数	温度/ $^{\circ}\text{C}$		
		10	25	40
Freundlich	$K/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	1.642	2.080	3.157
	n	0.574 7	0.536 5	0.449 2
	R^2	0.944 0	0.979 1	0.939 9
Langmuir	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	55.56	46.51	48.08
	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.008 470	0.014 85	0.013 37
	R^2	0.863 3	0.987 1	0.935 8
Dubinin-Radushkevich	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	35.59	35.64	36.70
	$B/\text{kJ}^2\cdot\text{mol}^{-2}$	3.400×10^4	3.100×10^4	3.100×10^4
	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	38.35	40.16	40.16
	R^2	0.894 2	0.901 2	0.889 9

2.2.2 Langmuir 吸附等温式

Langmuir 等温方程可表示为:

$$Q_e = Q_m bc_e / (1 + bc_e)$$

式中, Q_m 为理论最大吸附量, mg/g; c_e 为吸附平衡时的溶液浓度, mg/L; b 为与吸附能有关的常数, L/mg.

Langmuir 等温方程对 EPS 吸附 Cu^{2+} 的数据有较好的拟合,但不能用于拟合 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附,相关系数不到 0.3.

2.2.3 Dubinin-Radushkevich 吸附等温式

D-R 等温方程表示如下^[13]:

$$Q_e = Q_m \exp(-Be^2)$$
$$e = RT \ln [1 + (1/c_e)]$$
$$E = 1/\sqrt{2B}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, mg/g; Q_m 为最大吸附量, mg/g; c_e 为被吸附物质的平衡浓度, mg/L; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; E 为平均吸附能, kJ/mol; B 为与能量有关的常数, kJ^2/mol^2 .

从表 1 中可以看出, Dubinin-Radushkevich 等温式可以代替 Langmuir 较好地拟合 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附数据,得到的理论最大吸附量(210 ~ 250 mg/g)也较好地吻合了实验数据.应用 Dubinin-Radushkevich 等温方程拟合 EPS 吸附 Cu^{2+} 的数据得到的相关系数在 0.9 左右,略低于 Langmuir,所得到的理论最大吸附量(38 ~ 40.2 mg/g)小于 Langmuir 方程拟合得到的值,但却更接近实验所得的数据.

平均吸附能 E 代表从溶液中吸附 1 mol 的溶质需要的能量, $E < 8$ kJ/mol 表示吸附主要是物理过程, E 在 8 ~ 16 kJ/mol 时吸附主要是离子交换.从表 1 可看出, EPS 对 Cu^{2+} 的平均吸附能在 40 kJ/mol 左右, EPS 对 Pb^{2+} 的平均吸附能在 18.57 ~ 21.32 kJ/mol 之间,可见 EPS 在吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 过程中,物理吸附或离子交换并不是其主要吸附作用.

2.3 EPS 的吸附机制

EPS SM9913 的结构如图 5 所示,它由 α -(1,6)-葡萄糖线形排列组成,并且高度乙酰化.大量乙酰基的存在不仅使 EPS 具有高电负性,也提供了大量的吸附络合点位.

图 6 为 EPS 及 EPS 吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 后的 IR 谱图.表 3 为主要官能团的吸收峰位置.从图 6 中可以看出,吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 后,羟基的最大吸收位置从 3445.47 cm^{-1} 分别迁移至 3421.18 cm^{-1} 和 3435.51

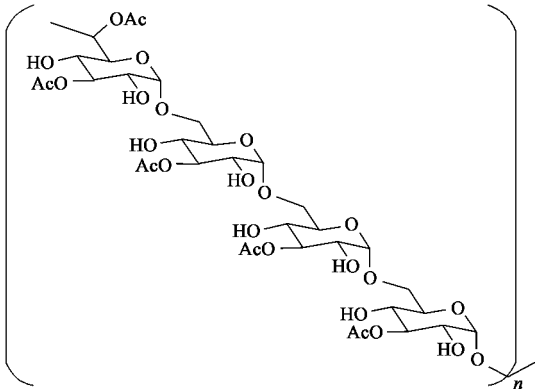


图 5 EPS 的结构示意^[4]
Fig.5 Structure of the preponderant repeating units of the EPS

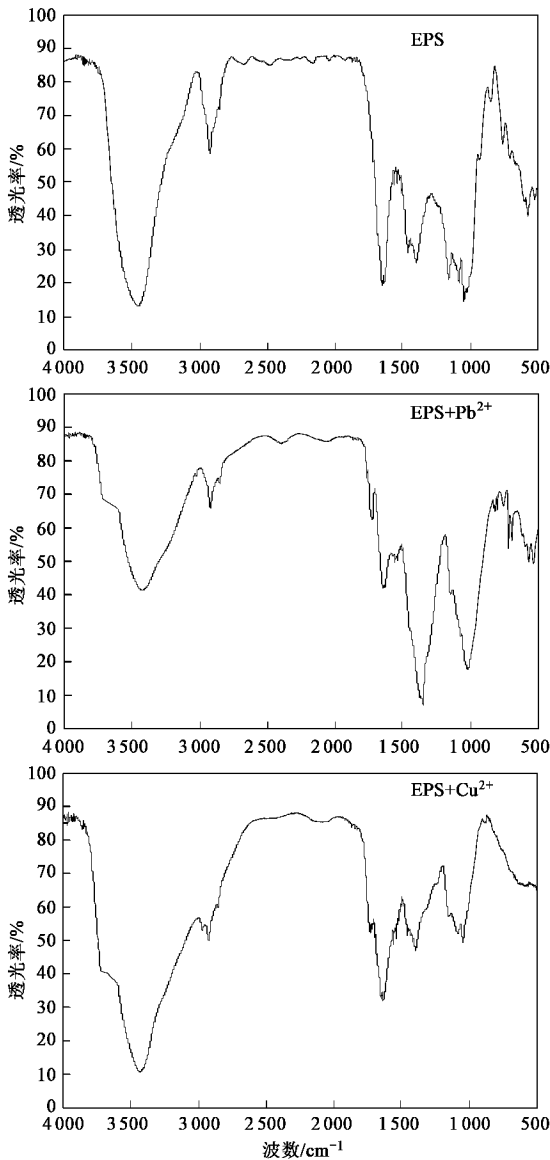


图 6 EPS 吸附前后的 IR 光谱图
Fig.6 IR spectra of EPS

cm^{-1} ,峰形变宽,其中吸附 Pb^{2+} 的 EPS 羟基吸收峰的强度明显变小;羧基的最大吸收位置从1 653.17 cm^{-1} 分别移至1 651.75 cm^{-1} 和1 643.90 cm^{-1} 且吸收峰的峰形和强度也有明显变化;而位于1 020 ~ 1 160 cm^{-1} 间C—O—C的吸收峰从原来的多而杂变得较为单一,吸附 Cu^{2+} 的 EPS 在此处的吸收峰的强度也明显减小,此外,峰的吸收位置都出现不同程度的蓝移.这可能是由于 EPS 结构中的 O 在吸附过程中通过络合等方式与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 相作用,从而降低了含氧官能团的电子云密度,改变了它们的振动频率和振动强度^[14].

EPS 吸附前后的红外谱图的变化说明, EPS 中有机官能团中的C=O, C=O—OH, C=O—O—和 C—O—C是 EPS 与金属离子发生络合作用的主要官能团.

表 3 IR 观察到的 EPS 的主要基团

Table 3 Main functional groups observed in IR spectra		
波数/ cm^{-1}	振动类型	基团类型
3 450 ~ 3 420	O—H 伸缩振动	多聚糖的—OH
2 920 ± 10, 2 960 ± 10	CH_2 不对称收缩振动	
1 650 ~ 1 640	C=O 对称收缩振动	乙酰基, 羧酸
1 350 ~ 1 460	C—H 面内弯曲振动	
1 020 ~ 1 160	C—O—C 伸缩振动	多聚糖
< 1 000	指纹区	

此外,观察 EPS 和金属离子的混合液,在 Pb^{2+} 增加到 50 mg/L, Cu^{2+} 增加到 20 mg/L时, EPS 就明显地由溶解态变成凝胶状的不溶于水的物质,这种“变性”随温度的增加所需金属离子浓度降低,同化学反应类似,这也在一定程度上说明了 EPS 对金属离子的吸附主要是化学吸附.

3 结论

(1) EPS 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量随 EPS 投加量的增加而减小,当 pH 在 4.5 ~ 5.5 和 4.5 ~ 6 时 EPS 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附效果最好. EPS 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附平衡时间分别为 90 min 和 180 min.

(2)共存离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的加入降低了 EPS 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量, Na^+ 和 K^+ 的加入也降低了 EPS 对 Pb^{2+} 的吸附量,但低浓度的 Na^+ 和实验范围浓度的 K^+ 增加了 EPS 对 Cu^{2+} 的吸附量.

(3)用 Freundlich、Dubinin-Radushkevich 方程可描述 EPS 吸附 Pb^{2+} 的等温吸附行为,且由 Dubinin-Radushkevich 方程得到 EPS 对 Pb^{2+} 的最大吸附量为 215 ~ 245 mg/g.

(4)用 Freundlich、Langmuir、Dubinin-Radushkevich 方程均可描述 EPS 吸附 Cu^{2+} 的等温吸附行为,由 Dubinin-Radushkevich 方程得到的 EPS 对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 35 ~ 37 mg/g,与实验结果吻合良好.

(5)由 Dubinin-Radushkevich 方程计算所得的平均吸附能 E , EPS 吸附前后红外扫描的结果可以推断 EPS 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附主要是化学吸附.同时 IR 分析表明,起主要作用的官能团是多聚糖的 C—O—C、乙酰基和羟基.

参考文献:

[1] 康春莉, 苏春彦, 董德明, 等. 自然水体生物胞外多糖吸附铅和镉的研究[J]. 吉林大学学报(理学版), 2005, **43**(1): 121-125.

[2] 周洪英, 王学松, 李娜, 等. 关于海藻吸附水溶液中重金属离子的研究进展[J]. 科技导报, 2006, **24**(12): 61-66.

[3] 潘响亮, 王建龙, 张道勇, 等. 硫酸盐还原菌混合菌胞外聚合物对 Zn^{2+} 的吸附和机理[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(6): 53-55.

[4] Qin G K, Zhu L Z, Chen X L, *et al.* Structural characterization and ecological roles of a novel exopolysaccharide from the deep-sea psychrotolerant bacterium *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 [J]. Microbiol-SGM, 2007, **153**: 1566-1572.

[5] Li W W, Zhou W Z, Zhang Y Z, *et al.* Flocculation behavior and mechanism of an exopolysaccharide from the deep-sea psychrophilic bacterium *Pseudoalteromonas* sp. SM9913 [J]. Bioresour Technol, 2008, **99**: 6893-6899.

[6] Sibel T, Tamer A. $\text{Zn}(\text{II})$ biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass [J]. J Hazard Mater, 2006, **131**(1-3): 137-145.

[7] 韩润平, 邹卫华, 张敬华, 等. 谷壳的热差红外扫描电镜分析及对铜铅离子的生物吸附研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(1): 32-39.

[8] Kuyucak N, Volesky B. Accumulation of cobalt by marine alga [J]. Biotechnol Bioeng, 1989, **33**(7): 809-814.

[9] Vijayaraghavan K, Palanivelu K, Velan M. Biosorption of Copper (II) and cobalt (II) from aqueous solution by crab shell particles [J]. Bioresour Technol, 2006, **97**(12): 1411-1419.

[10] 康春莉, 苏春彦, 郭平, 等. 自然水体生物膜胞外蛋白质吸附铅和隔的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, **27**(7): 1245-1246.

[11] Wang J L, Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review [J]. Biotechnol Adv, 2006, **24**(5): 427-451.

[12] Basha S, Murthy Z V P. Kinetic and equilibrium models for biosorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ on chemically modified seaweed *Cystoseira indica* [J]. Process Biochem, 2007, **42**(11): 1521-1529.

[13] Dubinin M M. The potential theory adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface [J]. Chem Rev, 1960, **60**(2): 235-241.

[14] 孙道华, 李清彪, 凌雪萍, 等. 气单胞菌 SH10 吸附银离子机制的研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(7): 1107-1110.