

海藻酸钠包埋活性炭与细菌的条件优化及其对 Pb^{2+} 的吸附特征研究

张静进^{1,2}, 刘云国^{1,2*}, 张薇^{1,2}, 曾光明^{1,2}, 徐卫华^{1,2}, 闵宗义^{1,2}, 彭庆庆^{1,2}, 肖玉^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082)

摘要: 利用海藻酸钠固定化包埋活性炭与多黏类芽孢杆菌 GA1, 通过正交试验研究海藻酸钠溶液浓度、包炭量及包菌量吸附 Pb^{2+} 的最佳配比, 并研究了这种新型的固定化小球对 Pb^{2+} 的吸附特征. 结果表明, 固定化活性炭与多黏类芽孢杆菌 GA1 小球最佳制备条件为海藻酸钠质量分数 2.5%、包炭量 1:20 和包菌量 1:2, 在该制备条件下吸附率达到 93.74%. 固定化小球的最佳吸附条件为 pH 5、温度 30℃ 和 Pb^{2+} 初始浓度 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 活性炭与 GA1 经固定后对 pH、温度和 Pb^{2+} 初始浓度适应范围扩大. 吸附平衡曲线表明, 对 Pb^{2+} 的吸附在 30 min 内是一个快速的过程, 在 2 h 时基本趋于平衡, 且平衡曲线能较好地用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来描述, 其吸附过程主要为单分子层吸附, 最大单分子层吸附量为 370.37 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 解吸结果表明固定化小球能有效地循环利用.

关键词: 海藻酸钠; 活性炭; 固定化; 多黏类芽孢杆菌 GA1; Pb^{2+} ; 生物吸附; 解吸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2684-07

Optimization Immobilizing Activated Carbon and Bacteria by Sodium Alginate and Its Character of Adsorption of Pb^{2+}

ZHANG Jing-jin^{1,2}, LIU Yun-guo^{1,2}, ZHANG Wei^{1,2}, ZENG Guan-ming^{1,2}, XU Wei-hua^{1,2}, MIN Zong-yi^{1,2}, PENG Qing-qing^{1,2}, XIAO Yu^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: Through the immobilized biosorption of activated carbon and *Paenibacillus polymyxa* GA1 by sodium alginate, this paper take advantage of the orthogonal experiment to investigate the adsorption characteristics of sodium alginate. According to the research, the optimal preparation conditions were as following: the mass fraction of sodium alginate was 2.5%; the amount of carbon and bacteria was 1:20 and 1:2, respectively; under the preparation condition, the adsorption rate could reach to 93.74%. The adsorption conditions of the immobilized beads were: pH 5, temperature 30℃ and Pb^{2+} with an initial concentration of 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Moreover, the immobilized activated carbon and GA1 improved their application range of pH, temperature and the initial concentration of Pb^{2+} . Based on the equilibrium curve, it showed that the adsorption of Pb^{2+} was a rapid process within 30 min and gradually reached leveling within 2 h. What's more, the equilibrium curve could be well described by Langmuir model and Freundlich model, which be consisted mainly of monolayer adsorption, and the maximum monolayer adsorption amount was 370.37 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Finally, the desorption result showed that the immobilized beads could be recycled effectively.

Key words: sodium alginate; activated carbon; immobilize; *Paenibacillus polymyxa* GA1; Pb^{2+} ; biosorption; desorption

重金属污染已经成为当今较严重的环境问题之一, 由于它对人类、其他动物和植物的剧毒性而受到关注, 很多工业如金属电铸、采矿、电池、颜料、染料和化学工业都排放出大量的重金属^[1]. 环境中大量存在的微生物如细菌、真菌、酵母和藻类等对金属离子具有很强的吸附性, 微生物吸附方法具有来源广泛、成本低廉、吸附速度快、吸附量大、选择性强等特点, 但是微生物细胞太小, 与水溶液分离较难, 易造成二次污染^[2,3]. 目前, 固定化微生物作为一种新的生物吸附剂具有机械强度高、固液易分离, 吸附剂易再生, 能重复利用等优点, 并可制成各种类型的反应器, 实现连续运行^[4]. 活性炭作为一种非极性吸附

剂, 来源丰富, 是目前废水处理中应用最广的吸附剂之一. 它具有良好的吸附性能和稳定的化学性质, 可以耐强酸、强碱, 能经受水浸、高温、高压作用, 同时还可以活化再生.

本研究选用廉价的海藻酸钠作为固定化微生物的包埋剂, 包埋了粉末活性炭, 加速了吸附反应体系的传质过程^[5], 兼具有吸附法和包埋法的优点, 分析了固定化活性炭与多黏类芽孢杆菌这种新型的复

收稿日期: 2009-12-23; 修订日期: 2010-04-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (hdzy0903)

作者简介: 张静进 (1986 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为环境修复技术, E-mail: beckham1223@126.com

* 通讯联系人, E-mail: liuyunguo2005@yahoo.com.cn

合重金属离子吸附剂对 Pb²⁺ 的吸附性能,考察了吸附过程中的影响因素,优化其吸附条件,及其循环吸附重金属离子的效果.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器包括 DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱、ZDX-35B 型座式自控电热压力蒸汽灭菌锅、LRH-250A 型生化培养箱、THZ82 型恒温振荡器、HITACHIF7D2 型离心机、AAAnalyst700 原子吸收分光光度计、S-25 型 pH 计、BAL-TEC SCD 050 溅射镀膜仪、JSM-6700F 高分辨场发射扫描电镜;试剂均采用分析纯,溶液 pH 的调节采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH.

1.2 菌种的来源

实验所用菌种为杨朝晖等^[6]采用的常规细菌分离方法,从岳麓山土壤中筛选出的 1 株高效产絮凝剂微生物,菌株编号为 GA1,经 16S rDNA 序列 (GenBank 序列登录号 DQ166375) 分析鉴定为多黏类芽孢杆菌 (*Paenibacillus polymyxa*),命名为 GA1. 菌种保藏号 CCTCC NO: M206017.

1.3 培养基

种子液培养基 (g·L⁻¹): 蛋白胨 10, 牛肉膏 3, NaCl 5, 用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节 pH, 调节 pH 为 7.0.

发酵液培养基 (g·L⁻¹): 蔗糖 40, 酵母浸膏 4, K₂HPO₄ 5.0, KH₂PO₄ 2.0, NaCl 0.1, MgSO₄ 0.2, 自然 pH.

1.4 微生物的培养

调节种子液培养基 pH 为 7.0, 于 0.1 MPa 灭菌 30 min. 在新鲜的 GA1 斜面上挑取少许菌落, 接种至装有 20 mL 种子液培养基的 50 mL 摇瓶内, 于 30℃、150 r·min⁻¹ 的摇床速度下培养 24 h, 将此培养液作为 GA1 接种时的种子液. 发酵液培养基于自然 pH 下, 在 0.1 MPa 灭菌 30 min, 在无菌操作条件下以体积分数为 4% 的接种量接种种子液于含 100 mL 培养基的 250 mL 的锥形瓶中, 温度 30℃、摇床速度 120 r·min⁻¹ 下培养 48 h.

1.5 固定化小球的制备

将发酵液培养基培养的微生物悬液与一定量的活性炭粉末充分混合, 然后将一定量海藻酸钠加热溶解于无菌生理盐水中, 冷却至 40℃, 将前者混合体加入到海藻酸钠胶液中, 三者混合均匀, 不断地搅拌, 然后使用注射器针头滴加至 4℃、4% CaCl₂ 溶

液中, 边滴边摇, 将形成的凝胶颗粒于室温放置 1 h 后, 用无菌生理盐水冲洗 2 次, 再将胶粒浸没于 4℃、4% CaCl₂ 溶液交联 24 h, 得到直径为 2~3 mm 的固定化颗粒, 然后用无菌生理盐水洗涤, 4℃ 保存备用.

1.6 正交试验设计

试验条件: 海藻酸钠溶液的质量分数为 A (%)、包炭量 B (活性炭质量与溶液质量之比)、包菌量 C (细菌悬液体积与溶液体积之比), 各因素的取值范围及其水平设计见表 1.

表 1 各因素的取值范围及其水平

Table 1 Scope of the factors			
水平	溶液质量分数 A	包炭量 B	包菌量 C
1	1.0	0	1:15
2	1.5	1:30	1:10
3	2.0	1:20	1:5
4	2.5	1:10	1:2

1.7 吸附试验

配制不同浓度、不同 pH 的 Pb²⁺ 溶液, 各取出 100 mL 倒入 250 mL 的锥形瓶中, 加入一定量的固定化小球, 置于 120 r·min⁻¹ 水浴恒温振荡器中, 在不同的实验条件下进行固定化小球吸附 Pb²⁺ 的研究. 投入吸附剂即开始振荡计时, 定时取样. 用 AAAnalyst700 原子吸收分光光度计测定溶液中剩余金属离子的浓度, 每个样品设 3 个平行样, 取其平均值.

1.8 电镜观察

未加活性炭固定化小球、空白固定化活性炭与 GA1 小球和吸附 Pb²⁺ 后的固定化活性炭与 GA1 小球经干燥、切片后, 用 BAL-TEC SCD 050 溅射镀膜仪喷金, 在 JSM-6700F 高分辨场发射扫描电镜下观察和照相.

1.9 解吸试验

取 100 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 Pb 溶液, 将 pH 调至最佳吸附值, 倒入 250 mL 的锥形瓶中, 加入定量固定化小球, 于 30℃、120 r·min⁻¹ 条件下水浴恒温振荡器中反应 2 h, 后用滤纸过滤, 再用镊子将吸附后的小球分离出来, 用无菌生理盐水冲洗 3 遍, 然后投加到 100 mL 浓度为 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 中, 30℃ 下振荡解吸一定时间, 取解吸液测定离子含量, 进行吸附、解吸 5 次, 计算解吸率.

2 结果与讨论

2.1 固定化小球的适宜包埋条件

采用正交表 $L_{16}(4^5)$ 并按表 1 确定的因素及其水平安排试验,以 Pb^{2+} 的去除率为考核指标,试验结果如表 2 所示.表 2 还给出了各因素不同水平下的试验结果之和,并分别用 I、II、III、IV 表示,根据其取值的大小,可以判断 A、C 以水平 4 为最佳,B 以水平 3 为最佳;又根据极差 R ,可知各因素的主次顺序为 $B > A > C$,即最佳条件为 $B_3A_4C_4$,此条件下吸附率达到 93.74%.表 3 为方差分析表,它说明包炭量对试验结果有显著性影响.综合以上情况分析,最终确定固定化小球的适宜包埋条件为海藻酸钠质量分数 2.0% ~ 2.5%;包炭量 1:30 ~ 1:20;包菌量 1:5 ~ 1:2.

表 2 正交试验设计方案及结果

Table 2 Solutions and results of the orthogonal experiment design						
试验号	因子					吸附率 /%
	A	B	D	C	E	
1	1	1	1	1	1	61.45
2	1	2	2	2	2	70.05
3	1	3	3	3	3	81.74
4	1	4	4	4	4	84.15
5	2	1	2	3	4	63.47
6	2	2	1	4	3	81.81
7	2	3	4	1	2	82.21
8	2	4	3	2	1	79.66
9	3	1	3	4	2	64.87
10	3	2	4	3	1	81.04
11	3	3	1	2	4	88.91
12	3	4	2	1	3	89.21
13	4	1	4	2	3	66.16
14	4	2	3	1	4	87.73
15	4	3	2	4	1	93.74
16	4	4	1	3	2	82.12
I	297.39	255.95	318.29	320.60	315.89	
II	307.15	320.63	316.47	304.78	299.25	
III	324.03	346.60	314.00	308.37	318.92	
IV	329.75	335.14	313.56	324.57	324.26	
R	8.091	22.662	0.727	4.947	6.252	

表 3 方差分析表

Table 3 Anova table					
因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	167.533	3	0.539	3.090	不明显
B	1 230.518	3	3.958	3.090	不明显
C	67.661	3	0.218	3.090	显著
误差	1 554.29	15			

2.2 固定化小球吸附 Pb^{2+} 的性能

2.2.1 多黏类芽孢杆菌的吸附性能

根据报道^[7~9]:在各自最佳吸附条件下,黑曲霉的吸附量为 $32.60\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,头孢霉为 $36.91\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,简青霉为 $76.90\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,本研究测得多黏

类芽孢杆菌的最大吸附量为 $98.81\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对比其他微生物的吸附能力,多黏类芽孢杆菌具有较强的吸附能力,这是因为 GA1 是一种高产生物絮凝剂的微生物,絮凝剂的主要成分为多糖,多糖通过螯合作用吸附 Pb^{2+} ^[10,11],菌体和絮凝剂都能吸附重金属离子,提升了其吸附能力,所以,GA1 是一种很好的吸附剂.

2.2.2 包埋后多黏类芽孢杆菌的活性

采用氯化三苯基四氮唑 (TTC) 法^[12]测定包埋后多黏类芽孢杆菌中的脱氢酶,脱氢酶与 TTC 反应产生红色三苯基甲臜 (TF),TF 颜色较深,说明包埋后的多黏类芽孢杆菌有较强的生理活性.

2.2.3 pH 对吸附的影响

如图 1 所示,固定化活性炭与微生物小球对 Pb^{2+} 的吸附受溶液 pH 的影响很大,当溶液 pH 为 1 ~ 3 时,吸附量随着 pH 的增加而增加,当 pH 为 3 ~ 5 时,吸附量增加的趋势更加明显,在 pH 为 5 时达到最大值,IMGA1C 的吸附量达到 $275.62\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. pH 高于 5 后吸附量随着 pH 的增加而减小.从图 1 中还可以看出 IMGA1C 相比 IMGA1 对 pH 的适应能力要强.图 1 中 IMGA1C 为固定化活性炭与多黏类芽孢杆菌 GA1 小球,IMGA1 为固定化多黏类芽孢杆菌 GA1 小球.

pH 对吸附影响较大,是因为 pH 影响反应中吸附剂的表面电荷和电离度^[13],这可能是因为溶液的 pH 影响到吸附剂的化学特性和表面特征^[14,15],当 pH 过低时细胞壁的连接基团会被水合氢离子 (H_3O^{3+}) 占据,因斥力作用而阻碍金属离子对细胞的靠近,pH 越低阻力越大^[16];随着 pH 的增加,生物物质表面的负电荷密度增加,生物物质表面提供了更多的金属离子吸附位点^[17],当 pH 过高并超过金属离子微沉淀的上限时,溶液中的大量金属离子会以不溶解的氧化物、氢氧化物微粒的形式存在,从而使吸附无法进行^[16].吸附剂包埋了活性炭,吸附 Pb^{2+} 时受 pH 的影响较小,且活性炭吸附 Pb^{2+} 能力较强;GA1 是一种高产生物絮凝剂的微生物,絮凝剂的主要成分为多糖,糖分子中含羟基和羧基,多糖通过螯合作用吸附 Pb^{2+} ^[10,11].IMGA1C 具有较强的吸附能力,IMGA1C 对 Pb^{2+} 的吸附适应的 pH 范围广且吸附最大量比 IMGA1 高 1.16 倍,是未固定化的多黏类芽孢杆菌 GA1 的 2.73 倍.

2.2.4 离子初始浓度对吸附的影响

图 2 中吸附量随着溶液初始浓度的增加而增加,表明此阶段菌体上的吸附位点未处于饱和状态,

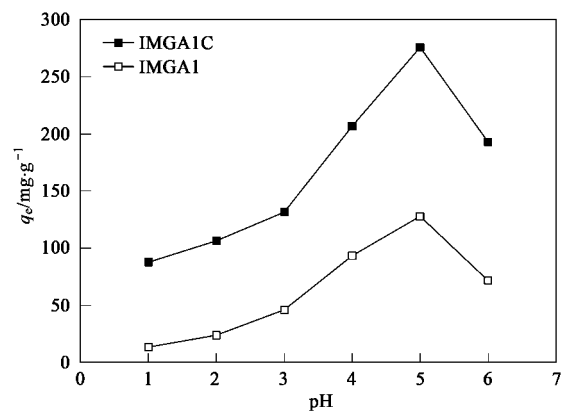


图 1 pH 对吸附的影响
Fig. 1 Effect of pH on the adsorption

随着离子浓度的增加静电引力也逐渐增加^[18], 离子易占据吸附点位, 当溶液浓度达到一定程度时, 离子间的斥力占主导作用, 吸附位点趋于饱和, 吸附量的增加就会越来越小, 在曲线上的表现就是斜率越来越小. 过高的离子初始浓度对多黏类芽孢杆菌的吸附能力影响很大, 高离子浓度的重金属毒性抑制了多黏类芽孢杆菌的生物活性.

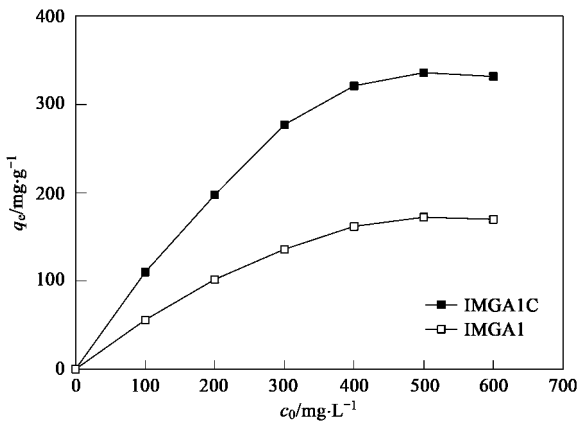


图 2 初始浓度对吸附的影响
Fig. 2 Effect of initial concentration on the adsorption

2.2.5 温度对吸附的影响

如图 3 所示, 温度在 20 ~ 30℃ 时, 吸附量随着温度的升高而增加, 温度在 30℃ 时 IMGA1C 的吸附量达到最大值 274.58 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 随着温度的进一步升高, 吸附量逐渐减小, IMGA1 受高温的影响比较大, 在 45℃ 时吸附量降至 83.12 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 温度对吸附的影响主要体现在温度对生物积累过程与细胞代谢机制的影响, 当温度低于 25℃ 时细胞活性较低, 代谢缓慢, 不利于吸附进行; 而当温度高于 40℃ 后, 高温影响了细胞膜的结合能力, 阻止了金属离子的传输,

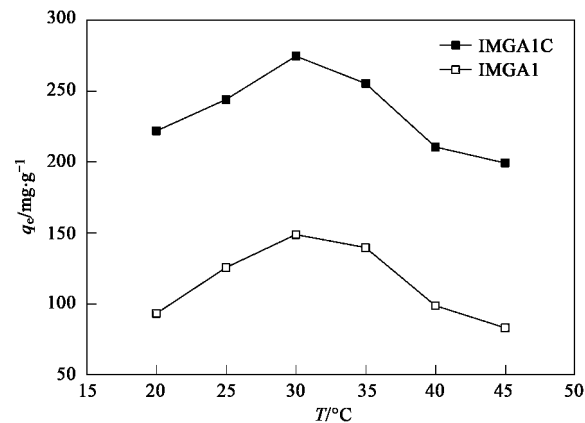


图 3 温度对吸附的影响
Fig. 3 Effect of temperature on the adsorption

降低了吸附量^[14].

2.2.6 时间对吸附的影响

在处理含重金属的废水中, 吸附平衡时间是另一个非常重要的参数. 图 4 是 2 种吸附剂随着时间的增加吸附量所呈现出来的变化规律, 在 30 min 内吸附是一个快速的过程, 吸附在 2 h 时基本趋于平衡, 而在接下来的 2 h 里, 溶液中的重金属离子浓度变化不大, 吸附点位被充分占据. 因此, 推测菌体表面的衣鞘和细胞壁对 Pb^{2+} 的吸附起重要作用; 同时, 有一部分 Pb^{2+} 可能是通过离子转移系统进入细胞内^[19].

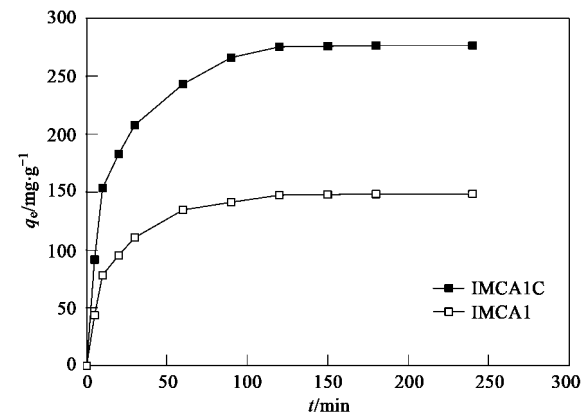


图 4 时间对吸附的影响
Fig. 4 Effect of time on the adsorption

2.2.7 吸附等温曲线

吸附平衡试验在最佳的吸附条件下进行 (pH 5、温度 30℃ 和一定的吸附时间). 吸附等温线如图 5 所示, 采用吸附等温线 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合时, 都能较好拟合, 拟合曲线如图 6、7 所示.

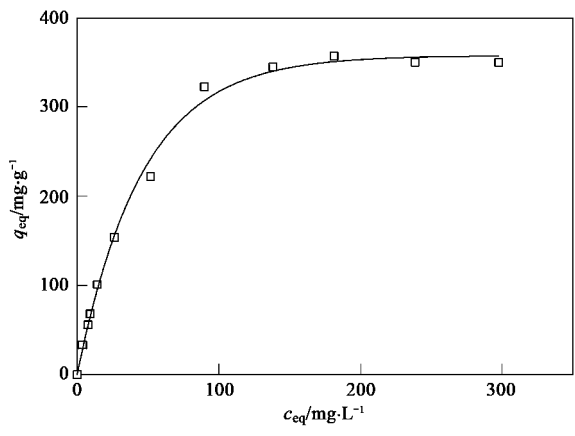


图 5 吸附等温线
Fig. 5 Biosorption isotherm

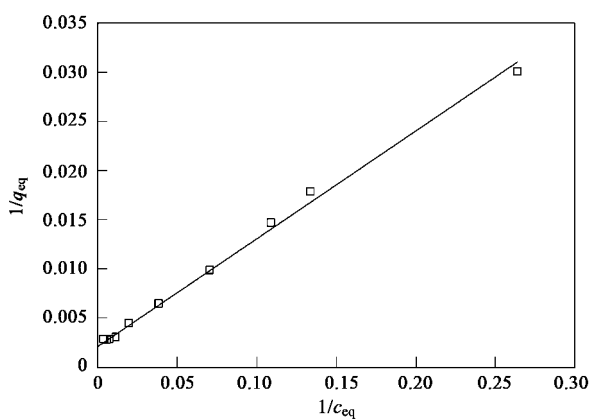


图 6 Langmuir 吸附等温模型
Fig. 6 Langmuir adsorption isotherm

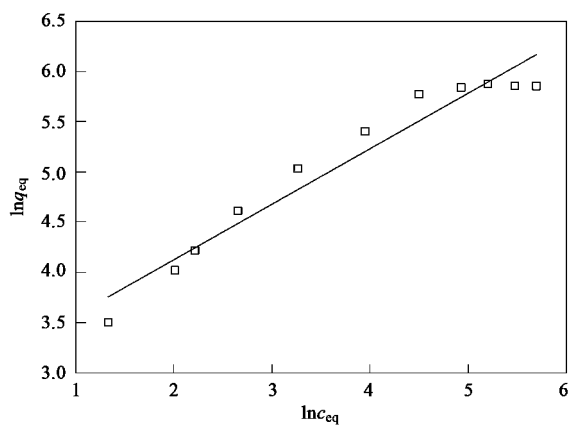


图 7 Freundlich 吸附等温模型
Fig. 7 Freundlich adsorption isotherm

从图 5 可以看出,吸附量随离子平衡浓度的增加而增大,当平衡浓度高于 $138.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量变化不大,平衡浓度为 $181.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附

量达到最大值 $357.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.
等温线用 Langmuir 方程拟合时(图 6),拟合方程为:

$$\frac{1}{q_{eq}} = 0.1096 \frac{1}{c_{eq}} + 0.0027$$
$$(R^2 = 0.991)$$

等温线用 Freundlich 方程拟合时(图 7),拟合方程为:

$$\ln q_{eq} = 0.5530 \ln c_{eq} + 3.0195$$
$$(R^2 = 0.948, n = 1.81)$$

Langmuir 等温模型用于研究包含有限的吸附点位下有效的、均匀的表面单分子层吸附, Freundlich 模型通常能较好地描述表面非均匀吸附^[9]. 本研究中 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合的 R^2 分别为 0.991 和 0.948. 据此推断,固定化活性炭与 GA1 小球对 Pb^{2+} 的吸附平衡能较好地用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来描述,而且用 Langmuir 模型更好. 因此,固定化活性炭与 GA1 小球对 Pb^{2+} 的吸附主要是单分子层吸附,计算得到的最大单分子层吸附量为 $370.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 此外,由 Freundlich 模型拟合得到的 n 值 1.81 可判断固定化活性炭与 GA1 小球吸附 Pb^{2+} 是较易进行的.

2.3 固定化小球吸附 Pb^{2+} 前后电镜观察

在最佳条件下将固定化活性炭与微生物小球扩大生产,固定化小球形态如图 8(a) 所示,其形态为:黑色球状颗粒,表面光滑,直径 $2 \sim 3 \text{ mm}$,球状颗粒具有较大的比表面积,为重金属离子的吸附提供更多的吸附位点. 图 8(b) 为未加活性炭的固定化微生物小球的扫描图,可以看到在海藻酸钠胶体中包埋了大量的微生物 GA1 细胞,图 8(c) 与 8(d) 为固定化活性炭与 GA1 小球吸附 Pb^{2+} 前后的扫描图,块状活性炭的表面吸附了大量的银白色物质,海藻酸钠载体也大量出现了这样的物质,多黏类芽孢杆菌 GA1 细胞及其产生的絮凝剂类物质具有很强的吸附 Pb^{2+} 离子的能力.

2.4 固定化活性炭与微生物小球的解吸特性

为提高固定化小球的利用率,并回收部分金属,需对固定化小球做吸附-解吸试验,通过测定其解吸率来确定其可循环利用的次数. 本试验中采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 作为解吸剂,在吸附后用无菌生理盐水洗涤固定化小球 3 次,然后用等体积的硝酸在摇床中进行解吸实验,解吸时间为 2 h. 进行吸附-解吸循环 5 次,解吸所用的 Pb^{2+} 溶液浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,实验结果见表 4.

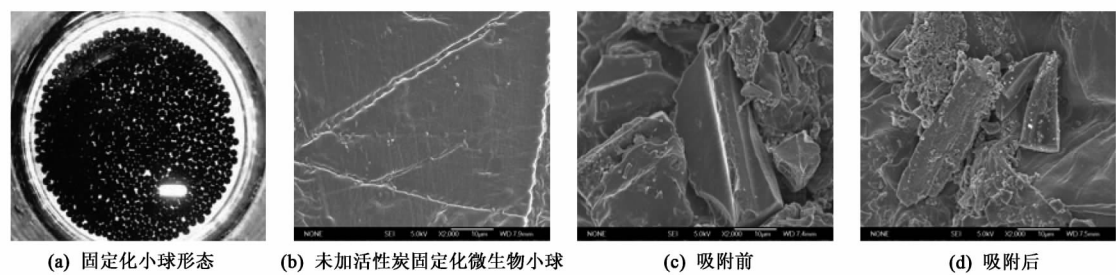


图 8 固定化小球吸附重金属前后的内部形态扫描电镜图 (×2 000)

Fig.8 Scan electron microanalysis of Immobilized ball before and after adsorption (×2 000)

表 4 固定化小球循环吸附-解吸 5 次数据

Table 4 Biosorption and desorption of heavy metal ions by Immobilized ball

循环次数	Pb ²⁺ 吸附量/mg·g ⁻¹	Pb ²⁺ 解析率/%
1	103.42 ± 1.25	99.10 ± 0.29
2	102.88 ± 1.51	98.31 ± 0.41
3	103.17 ± 1.29	99.10 ± 0.30
4	102.97 ± 1.31	97.90 ± 1.01
5	102.31 ± 1.73	97.10 ± 0.39

试验结果表明,固定化小球吸附-解吸循环 5 次后,其吸附率仅比第 1 次下降了 2.68% (如表 4).由此可知,用海藻酸钠固定化活性炭和 GA1 可高效反复地吸附溶液中 Pb²⁺,能有效地循环利用,循环解吸 5 次后解吸率仍高达 97.10%,同时也表明,1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 是一种有效的解吸剂.

3 结论

(1)固定化活性炭与 GA1 小球最佳制备条件为海藻酸钠质量分数 2.5%、包炭量 1:20 和包菌量 1:2,包炭量对试验结果有显著性影响,固定化小球的适宜包埋条件为海藻酸钠质量分数 2.0% ~ 2.5%;包炭量 1:30 ~ 1:20;包菌量 1:5 ~ 1:2.

(2)固定化活性炭与 GA1 小球对 Pb²⁺ 有较好的吸附性能.固定化小球在 pH 5、温度 30℃ 和 Pb²⁺ 初始浓度 300 mg·L⁻¹ 下吸附量达到最大;在 30 min 内吸附是一个快速的过程,吸附在 2 h 时基本趋于平衡.

(3)多黏类芽孢杆菌具有较强的吸附能力,因为 GA1 高产生物絮凝剂,絮凝剂的主要成分为多糖,多糖通过螯合作用吸附 Pb²⁺,活性炭对 Pb²⁺ 有较强的吸附能力,经固定的活性炭与 GA1 对 pH、温度和 Pb²⁺ 初始浓度适应范围扩大,具有很好的推广价值.

(4)固定化活性炭与 GA1 小球对 Pb²⁺ 的吸附

平衡能较好地用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型来描述,其吸附过程主要为单分子层吸附,最大单分子层吸附量为 370.37 mg·g⁻¹,吸附较易进行.

(5)固定化小球形态为黑色球状颗粒,表面光滑,通过扫描电镜观察,IMGA1C1 吸附前后有明显差异,吸附后,活性炭和载体上可以观察到大量的银白色物质.

(6)包埋后的多黏类芽孢杆菌有较好的生理活性,解吸结果表明,固定化小球可高效反复地吸附溶液中重金属离子,固定化小球经吸附-解吸循环 5 次后,小球吸附能力几乎不受影响,能有效的循环利用,同时也表明 1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 是一种有效的解吸剂.

参考文献:

[1] Li N, Bai R B. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms [J]. Sep Purif Technol, 2005, 42(3): 237-247.

[2] 张炳华,张彦琼,王吉伟,等.微生物重金属抗性的研究进展 [J]. 中国医学工程,2006,14(2):153-155.

[3] 曹德菊,谷小伟,庞晓坤.固定化枯草杆菌生物吸附去除水中 Cd 的研究 [J]. 激光生物学报,2005,14(1):17-21.

[4] Pradhan S, Rai L C. Copper removal by immobilized *M. aeruginosa* in continuous flow columns at different bed heights: study of the adsorption/desorption cycle [J]. World J Microb Biote,2001,17(9):829-832.

[5] Pai S L, Hsu Y L, Chong N M, et al. Continuous degradation of phenol by *Rhodococcus* immobilized on granular activated carbon and in calcium alginate [J]. Bioresource Technol,1995,51(1): 37-42.

[6] 杨朝晖,陶然,曾光明,等.多粘类芽孢杆菌 GA1 产絮凝剂的培养基和分段培养工艺 [J]. 环境科学,2006,27(7): 1444-1449.

[7] Arzu Y D. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger* [J]. Biochem Eng J,2006,28(2):187-195.

[8] Tunali S, Akar T, Özcan A S, et al. Equilibrium and kinetics of

- biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola* [J]. Sep Purif Technol, 2006, **47** (3) : 105-112.
- [9] Fan T, Liu Y G, Feng B Y, *et al.* Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead (II) by *Penicillium simplicissimum* : Isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. J Hazard Mater, 2008, **160** (2-3) : 655-661.
- [10] 阮敏, 杨朝晖, 曾光明, 等. 多粘类芽孢杆菌 GA1 所产絮凝剂的絮凝性能研究及机理探讨 [J]. 环境科学, 2007, **28** (10) : 2336-2341.
- [11] 康春莉, 高红杰, 郭平, 等. 吸附铅、镉固定化细菌胞壁多糖小球包埋条件的优化选择 [J]. 生态环境, 2007, **16** (3) : 825-829.
- [12] 俞毓馨, 吴国庆, 孟宪庭, 等. 环境工程微生物检验手册 [M]. 北京 : 中国环境科学出版社, 1990. 163-165.
- [13] Nomanbhay S M, Palanisamy K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal [J]. Electron J Biotechnol, 2005, **43** (8) : 43-53.
- [14] Iqbal M, Edyvan R G J. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Miner Eng, 2004, **17** (2) : 217-223.
- [15] Özer A, Özer D. Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto *S. cerevisiae* : determination of biosorption heats [J]. Hazard Mater B, 2003, **100** (1-3) : 219-229.
- [16] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制 [M]. 北京 : 科学出版社, 2002. 35-38.
- [17] Volesky B, May-Phillips H A. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1995, **42** (5) : 797-806.
- [18] Al-Asheh S, Duvnjak Z. Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus carbonarius* [J]. Biotechnol Progr, 1995, **11** (6) : 638-642.
- [19] 徐雪芹, 李小明, 杨麒, 等. 丝瓜瓢固定简青霉吸附废水中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的机理 [J]. 环境科学学报, 2008, **28** (1) : 95-100.