

非活性菌丝体对水中铅离子的吸附*

王 琰 张 利** 俞耀庭

(南开大学分子生物学研究所生物活性材料开放实验室, 天津 300071)

摘要 从发酵工业选取9种废弃的菌丝体, 考察其对水中Pb离子的吸附行为. 结果表明, 其中半数菌丝体对Pb的最大吸附量接近或超过100mg/g干重. 对林可链霉菌的吸附等温线和pH值、温度、共存离子等因素影响Pb离子吸附行为的研究表明, 该菌丝体对Pb的吸附量随pH降低而升高, 温度对吸附的影响不大, 共存Cu²⁺使Pb的吸附量降低, 而共存Zn²⁺无明显影响.

关键词 菌丝体, 吸附, Pb²⁺, 林可链霉菌, pH值, 温度, 共存离子.

Accumulation of Lead Ion from Aqueous Solution by Microbial Biomass

Yan Wang Li Zhang Yaoting Yu

(Bioactive Material Research Open Lab., Institute of Molecular Biology, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Nine types of waste biomass from fermentation industry were compared for their lead uptake capacities. Results showed half of them have a maximum lead uptake close to or higher than 100 mg/g dry weight. Isotherm of *Streptomyces lincolnesis* and effect factors of its lead uptake, i. e. pH value, temperature and coexisting ions were studied. It was indicated that the lead uptake capacity of *Str. lincolnesis* increases with pH value decrease; temperature slightly affects lead ion uptake; coexisting copper ion in the solution causes the lead uptake to decrease, while coexisting zine ion has no effect.

Keywords microbial biomass, accumulation, lead ion, pH value, temperature, coexisting ion, *Streptomyces lincolnesis*.

近几年国内外有利用废弃菌丝体吸附废水中重金属离子的报道^[1-4], 笔者也曾报道非活性黑根霉菌对重金属离子的吸附行为及机理研究等^[5-8]. 本文进一步开发发酵工业可以利用的资源, 寻找筛选能够取代传统方法的新材料, 并对Pb²⁺的吸附影响因素进行了初步探讨, 旨在为今后的进一步开发利用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 原料

9种菌丝体均来自大型发酵工业的废弃物, 其中龟裂链霉菌(*Streptomyces rimosus*)、产黄青霉菌(*Penicillium chrysogenum*)和林可链霉菌(*Streptomyces lincolnesis*)由石家庄华北制药厂提供; 金色链霉菌(*Streptomyces aureofaciens*)和黑根霉菌(*Rhizopus nigricans*)由天津

药业公司提供; 绛红色小单孢菌(*Micromonospora purpurea*), 阿氏假囊酵母(*Eremothecium shbyii*)由天津河北制药厂提供; 啤酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae hasen*)由天津啤酒厂提供; 以及米曲霉(*Aspergillus oryzae*)由天津酱油厂提供. 所有菌丝体均用蒸馏水洗数遍, 除去可溶性杂质, 而后于60℃烘箱中烘干, 研磨为30—80目颗粒, 备用.

1.2 试剂

用蒸馏水配制一系列不同浓度的Pb(NO₃)₂溶液, 0.5mol/L HNO₃用于调节溶液pH. 分析纯Zn(NO₃)₂和Cu(NO₃)₂用于共存离子的研究.

* 1994年天津市青年科学基金资助项目 ** 联系人
王琰: 女, 25岁, 硕士
收稿日期: 1997-06-13

1.3 实验方法

称取 0.100g 菌丝体于 50ml 锥形瓶中,以移液管准确量取一定浓度的待吸附溶液 25.00ml,在恒温振荡器上于一定温度下振荡 24h,起始阶段不时调节溶液 pH 值,使之恒定在所需数值,不再变化.吸附进行 24h 后,余液过滤,用原子吸收分光光度计测试滤液和原始溶液中 Pb^{2+} 浓度.

2 结果与讨论

2.1 9 种菌丝体对 Pb^{2+} 吸附的比较

从 9 种菌丝体对不同浓度 Pb^{2+} 溶液的吸附等温线(略),可以看出它们对 Pb^{2+} 的不同吸附能力.为了更科学地比较,分别在 2 个统一的低平衡浓度和高平衡浓度,即平衡浓度 $c_f =$

10mg/L 和 $c_f = 200mg/L$ 时,比较吸附量 q_{10} , q_{200} 以及饱和吸附量 q_{max} ,并分别与理论计算值相比较,结果列于表 1.表 1 中吸附量(q)通过下式计算: $q = V \cdot (c_i - c_f) / W$
式中, q 为单位干重对 Pb^{2+} 的吸附量(mg/g); V 为吸附溶液体积(ml); W 为菌丝体干重(g); c_i 为溶液中 Pb^{2+} 起始浓度(mg/L); c_f 为溶液中 Pb^{2+} 平衡浓度(mg/L).

从 Pb^{2+} 吸附等温线可以看出,这 9 种菌丝体对 Pb^{2+} 的吸附基本符合 Langmuir 吸附模型,即 $q = b \cdot c_f \cdot q_{max} / (1 + bc_f)$

式中, q 为单位干重菌丝体对 Pb^{2+} 吸附量(mg/g); c_f 为平衡浓度(mg/L); q_{max} 为饱和吸附量(mg/g); b 为 Langmuir 吸附参数.

表 1 的结果可见,9 种菌丝体的饱和吸附

表 1 不同菌丝体吸附 Pb^{2+} 的实验结果和计算数值/ $mg \cdot g^{-1}$

菌丝体类型	实验值		Langmuir 参数 ¹⁾				差值 ²⁾ /%	
	q_{10}	q_{200}	q_{10}	q_{200}	q_{max}	$b(\times 10^3)$	q_{10}	q_{200}
<i>R. nigricans</i>	16	52	8	53	77	11.3	100	- 1.9
<i>Str. lincolnesis</i>	45	103	39	109	143	1.42	15.4	- 5.5
<i>M. purpurea</i>	9	58	7	66	143	6.04	28.6	- 12
<i>P. chrysogenum</i>	94	114	64	116	122	110	46.9	- 1.7
<i>E. shibuyi</i>	12	41	4	40	79	5.04	200	2.5
<i>A. oryzae</i>	13	28	7	42	58	13.5	85.7	9.5
<i>S. cerevisiae</i> hasen	6	72	15	76	97	18.3	- 60	- 5.3
<i>Str. aureofaciens</i>	25	45	6	48	77	8.61	3.17	- 6.2
<i>Str. rimosus</i>	87	115	32	128	152	26.4	172	- 10.2

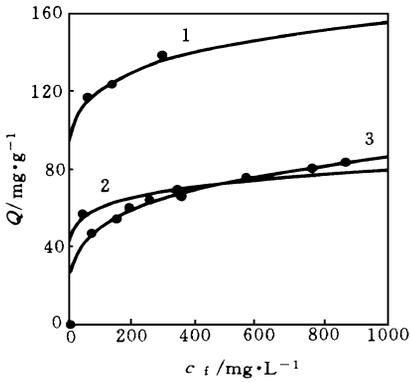
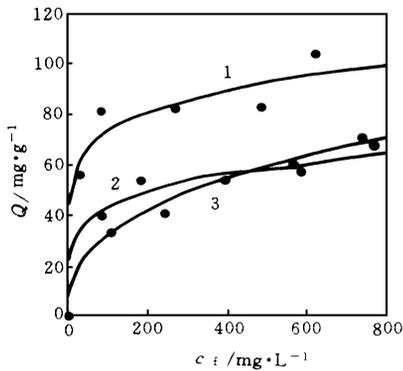
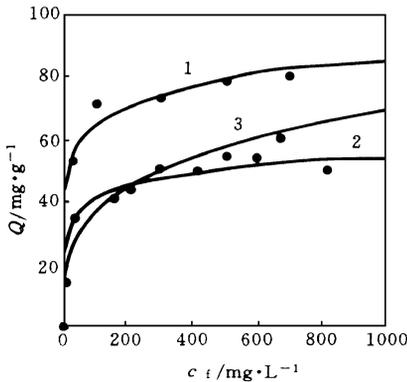
1) q_{10} , q_{200} 分别是余液为 10mg/L 和 200mg/L 时的吸附量

2) $(q_{实验} - q_{计算}) / q_{计算} \times 100\%$

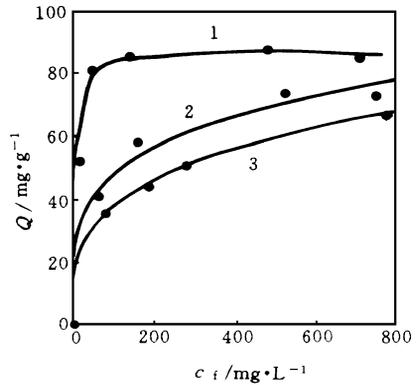
量(计算值)从 58mg/g 到 152mg/g 不等,大多数接近或超过 100mg/g,其中林可链霉菌、绛红色小单孢菌、产黄青霉以及龟裂链霉菌有最高的饱和吸附量.在平衡浓度较低时,产黄青霉和龟裂链霉菌的吸附量约为林可链霉菌的 2 倍.低平衡浓度时 9 种菌丝体的吸附对 Langmuir 模型均有较大偏离,尤以龟裂链霉菌为甚,高达 172%,而在高平衡浓度时偏离较小,基本均小于 10%。后 3 种菌丝体在水溶液中随着吸附的进行,会被散成微小颗粒,同时有带颜色的物质溶出,污染水质,虽经反复多次洗涤,仍不见效,这就给后处理带来难题.而林可链霉菌在烘干后,在水溶液甚至稀酸,稀碱溶液中均可保持一定粒度,且吸附余液澄清无色,对铅的吸附量也很高,所以从多种角度衡量比较,最终确定林可链霉菌作为进一步研究对象.

2.2 pH 值对吸附能力的影响

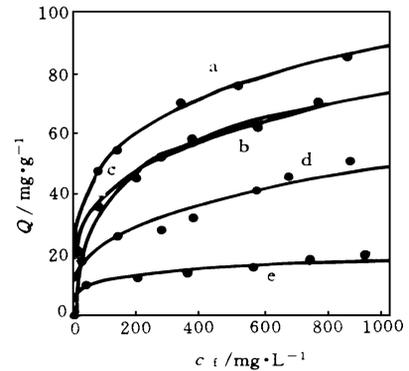
图 1 是林可链霉菌在不同 pH 值下铅离子的吸附等温线.从图 1 可以看出, pH 在 3—4 之间的吸附量远小于 pH= 2 时的吸附量,前者比后者少 60mg/g.而其他 2 种链霉菌,金色链霉菌和龟裂链霉菌也发现了同样的规律(图 2, 3),即对 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 降低而升高,这就表明了这一异常现象是链霉菌的共同特征.这一方面可能由于细胞壁的结构因素,一方面是由于菌丝体内部的杂质而引起,因为本实验所使用的原料为发酵工业废渣,其中必含有大量杂质,这些杂质主要包括:菌丝体的培养基残渣,助滤剂、净化剂、水溶性代谢产物或中间产物等,其中大部分水溶性杂质已在前处理过程除去,而一些难溶物,如碳酸盐、磷酸盐等,则可能与金属离子形成沉淀而沉积在吸附剂表面,

图1 pH 对林可链霉菌丝体吸附 Pb^{2+} 的影响图2 pH 对金色链霉菌丝体吸附 Pb^{2+} 的影响图3 pH 对龟裂链霉菌丝体吸附 Pb^{2+} 的影响

造成表观吸附量升高的假象。为了证实这一推测,以 1mol/L 稀硝酸处理林可链霉菌丝体 3 次,除去大部分酸溶性杂质后,再考察 pH 值对菌丝体吸附能力的影响,结果见图 4。可见 pH 的影响规律并没有改变,但与图 1 相比,升高的幅度已显著降低,仅为 15mg/g ,说明菌丝



体上确有难溶杂质,而稀酸处理菌丝体可以有助于这些杂质的去除。然而要想彻底去除这些杂质,必须加大酸的处理浓度,而酸浓度的加大不仅除去了难溶杂质,同时也会与菌丝体细胞壁相互作用,破坏吸附位点,使吸附量大幅度下降。图 5 是以不同浓度硝酸处理菌丝体后,在 $\text{pH}=4$ 时对 Pb^{2+} 的吸附等温线,表 2 同时列出了酸处理后各样品的质量损失率。

图5 硝酸处理林可链霉菌丝体后对 Pb^{2+} 的吸附等温线

a. 未处理 b. 0.5mg/L c. 1.0mg/L
d. 2.0mg/L e. 5.0mg/L

表2 酸处理菌丝体的吸附量 ($\text{pH}=4$) 及重量损失

酸浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.5	1.0	2.0	5.0
$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	83	70	69	51	18
重量损失/%	0	18.8	21.2	40.5	50.3

从图 5 和表 2 结果可以看出,以 0.5mol/L 和 1.0mol/L 硝酸处理,菌丝体的质量损失和吸附量均无明显差异,说明低的酸处理浓度不足以引起菌丝体结构的变化,其作用只是溶解

菌丝体中的杂质,消除了杂质引起部分吸附的假象,则吸附量必然会比未经处理的菌丝体要低;而酸处理浓度较高时,处理后菌丝体的吸附量大幅度下降,质量损失率提高,这就表明,浓酸(2.0mol/L或5.0mol/L)处理菌丝体,不仅可以溶解其中的杂质,也会破坏菌丝体细胞壁结构及吸附位点,使吸附量显著下降。

处理菌丝体后的酸液经过滤,与含 Pb^{2+} 的溶液反应,可得大量白色沉淀,其中的阴离子成分中有10%已确定为 PO_4^{3-} ,其余部分可能是 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} ,这有待于进一步确定。

2.3 温度对吸附的影响

温度对林可链霉菌吸附铅的影响见图6。从图6可见,温度升高,吸附量有所提高,温度每升高5℃,实验测得的对 Pb^{2+} 最大吸附量提高约7mg/g。

温度变化对吸附过程的影响可能是由于吸附过程有一定的热效应,温度的变化可使吸附平衡的位置发生变化,从而增大或降低吸附量;温度升高使得吸附速度加快,若吸附未达平衡,在相同时间内,温度越高,越接近平衡,测得吸附量越高。本实验中林可链霉菌对 Pb^{2+} 吸附过程比较缓慢,吸附达24h才趋于平衡,同时温度对吸附量的影响不很大,因而可以认为温度的影响主要是对吸附速度的影响,吸附过程的热效应则很低。

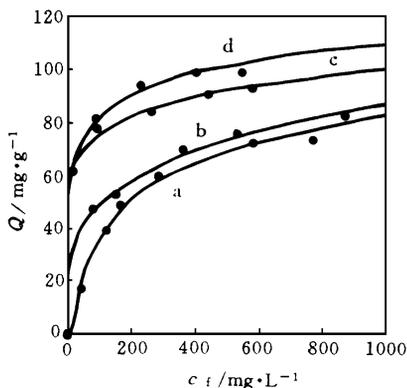


图6 温度对林可链霉菌吸附 Pb^{2+} 的影响

2.4 共存离子对吸附的影响

图7和图8是共存 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 分别在不

同浓度下对 Pb^{2+} 吸附的影响。从图7、8中可以看出, Cu^{2+} 的存在降低了林可链霉菌对 Pb^{2+} 的吸附。当 Pb^{2+} 浓度相同时, Cu^{2+} 浓度越大, Pb^{2+} 吸附量下降越多;而在共存 Cu^{2+} 浓度相同时, Pb^{2+} 浓度越低,共存 Cu^{2+} 的影响就越大。当 $[Pb^{2+}]/[Cu^{2+}]$ 大于6时, Cu^{2+} 的存在对 Pb^{2+} 的吸附几乎无影响。而 Zn^{2+} 的存在对 Pb^{2+} 的吸附略有促进作用,但影响很微弱,可视为实验误差范围内。对 Zn^{2+} 的静态吸附表明,林可链霉菌对 Zn^{2+} 不吸附(数据略去),因而溶液中存在一定量的 Zn^{2+} 对其吸附 Pb^{2+} 无影响。

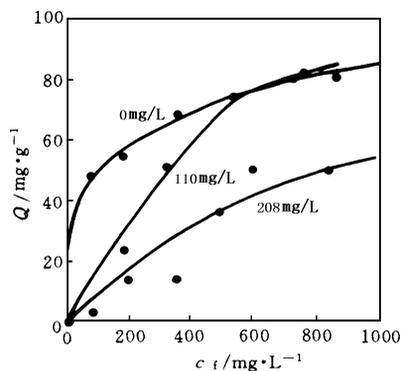


图7 共存不同浓度 Cu^{2+} 对林可链霉菌吸附 Pb^{2+} 的影响

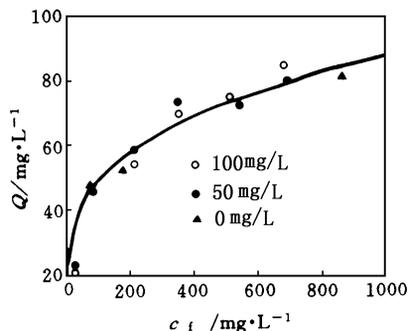


图8 共存 Zn^{2+} 对林可链霉菌吸附 Pb^{2+} 的影响

3 小结

发酵工业废弃的菌丝体对 Pb^{2+} 都有一定的吸附作用,其中有些吸附量甚至在100mg/g以上。废弃菌丝体成本低廉,可再生并回收重金属,用后燃烧处理,无二次污染,有望作为含Pb工业废水的新型处理材料。(下转第74页)

4 抗老化机理的初步探讨

(1) 分子量分布 用高温凝胶色谱技术测定了4种HDPE分子量分布. 结果指出GSE 2种试样的数均分子量远远高于雪花和钢龙. 按照一般规律, 平均分子量越大, 抗老化性能越好. 所以, GSE 2.0和GSE 1.5试样的分子量分布有利于提高其抗老化性能.

(2) 结晶度 GSE 2.0、GSE 1.5、钢龙3种HDPE柔性膜试样的结晶度相差不多, 但雪花比其他3种试样平均高出7.97. 按照一般规律, 雪花HDPE柔性膜试样的高结晶度不利于它的抗老化性能.

(3) 链端不饱和双键含量 链端不饱和双键是分子结构上的弱点, 因而其含量是影响高聚物抗氧化老化性能的重要因素. 本试验通过红外光谱分析, 分析了各试样的链端不饱和双键的含量, 得到的红外谱图如图11所示. 图中波数为 907cm^{-1} 的峰代表不饱和双键. 可以看到, 雪花与GSE 2.0试样中的不饱和双键含量最少, 而钢龙含量远大于其它3者.

可以认为, HDPE柔性膜在氢氧化钠溶液中浸泡的老化原因可能是HDPE柔性膜结晶度的提高, 在三氯乙烯试液中则主要是溶胀, 在此2种溶液中导致的老化程度较小. 但在硝酸中浸泡则会发生严重的老化. 所以, 对于HDPE柔性膜, 其对类似硝酸的强氧化性物质侵蚀的能力, 是其抗老化性能的重要方面.

测得的4种HDPE柔性膜试样的数均分子量、结晶度、链端不饱和双键含量的结果如表8所示.

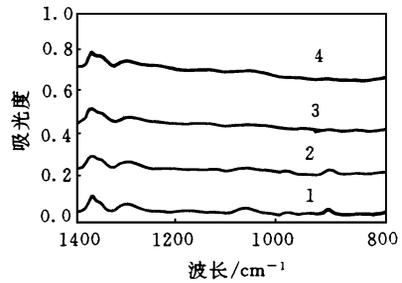


图 11 链端不饱和双键含量的红外谱图

1. 钢龙原样 2. GSE 1.5 原样 3. GSE 2.0 原样
4. 雪花原样

表 8 4 种 HDPE 柔性膜试样的测试结果

测试项目	雪花	GSE 2.0	GSE 1.5	钢龙
链端不饱和双键	低	较低	较高	高
结晶度/%	63.98	55.69	55.26	57.08
数均分子量	15893	43113	41037	18400

从表8可见, 虽然雪花试样的数均分子量较低、结晶度较高, 影响了其老化性能, 但由于其链端不饱和双键的含量在4种HDPE柔性膜试样中最低, 使雪花产品总体上仍具有比较优良的抗老化性能. GSE 2.0产品的数均分子量高、结晶度低、链端不饱和双键的含量也较低, 3项性能都比较理想, 这是GSE 2.0产品具有优良的抗老化性能的原因. 钢龙产品虽然结晶度较低, 但数均分子量也较低, 而且, 链端不饱和双键在4种HDPE柔性膜产品中最高, 对其抗老化性能的影响较大, 使其在4种产品中抗浸泡老化性能最差. GSE 1.5链端不饱和双键的含量较高, 对其抗老化性能的评价结果也有影响.

(上接第65页)

参 考 文 献

- Galun M et al. . Removal of Uranium (VI) from Solution by Fungal Biomass and Fungal Wall-Related Biopolymers. Science, 1983, 219: 285
- Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL. 1990: 139—172
- Beveridge T J and Koval S F. Binding of Metals to Cell Envelopes of *Escherichia Coli* K-12. Appl. Environ. Microbiol., 1981, 42: 325

- Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL. 1990
- 屠娟, 张利等. 非活性黑根霉菌对废水中重金属离子的吸附. 环境科学, 1995, 16(1): 12—15
- 张利, 俞耀庭. 发酵废渣黑根霉菌对 Pb^{2+} 的吸附作用. 离子交换与吸附, 1995, 11(6): 545—549
- 张利, 孔德领等. 发酵废渣黑根霉菌对铅离子吸附机理的研究. 离子交换与吸附, 1996, 12(4): 317—323
- 赵力, 张利等. 明胶包埋黑根霉菌丝体对水中 Pb^{2+} 吸附性能的研究. 离子交换与吸附, 1996, 12(5): 418—424