

微生物吸附剂对重金属的吸附特性

王亚雄¹, 郭瑾珑², 刘瑞霞² (1. 清华同方股份有限公司环境事业工程部, 北京 100084; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:从活性污泥中分离得到 5 株菌, 检验了它们对重金属离子的吸附能力, 其中类产碱假单胞菌 (*Pseudo monas pseudoalcaligenes*) 和藤黄微球菌 (*Micrococcus luteus*) GC subgroup B 对 Cu(II) 和 Pb(II) 离子吸附能力最强. 考察了 Cu(II) 和 Pb(II) 离子分别在这 2 种菌体上的吸附特性. 研究表明, Langmuir 型吸附模式能很好地描述 Cu(II) 和 Pb(II) 离子在这 2 种菌体上的吸附实验数据, 其线性回归系数高达 0.99, 溶液 pH 值是影响吸附的最主要因素, pH = 5 ~ 6 是吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 离子的适宜条件. 吸附动力学实验研究表明, 菌体对 Cu(II) 和 Pb(II) 离子的吸附可以分为迅速的细胞表面结合和缓慢的向细胞内的传输, 稀 HNO₃ 和 H₂SO₄ 是 Cu(II) 离子从 *Micrococcus luteus* GC subgroup B 菌体上有效的洗脱剂.

关键词:微生物吸附; 重金属; 类产碱假单胞菌; 藤黄微球菌

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)06-04-0072

Biosorption of Heavy Metals by Bacteria Isolated from Activated Sludge

Wang Yaxiong¹, Guo Jinlong², Liu Ruixia² (1. Environmental Engineering Department, Tsinghua Tong Fang, Beijing 100084, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: In this paper, biosorption efficiency of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge was tested. It was shown that *Pseudo monas pseudoalcaligenes* and *Micrococcus luteus* GC subgroup B had high biosorption capacities for Cu(II) and Pb(II) ions. The adsorption of the two ions on *Pseudo monas pseudoalcaligenes* and *Micrococcus luteus* GC subgroup B exhibited Langmuir adsorption behavior with regression coefficient of 0.99. The pH value was the most important effect factor on biosorption of metal ions. The biosorption kinetic curves of Cu(II) and Pb(II) ions by cells showed two processes: rapid sorption on cell surface and slowly longer-term transformation into cells. Cu(II) ion can be desorbed effectively from cells of *Micrococcus luteus* GC subgroup B.

Keywords: biosorption; heavy metals; *Pseudo monas pseudoalcaligenes*; *Micrococcus luteus* GC subgroup B

水中重金属的传统处理方法包括: 化学沉淀法, 离子交换法, 活性炭及硅胶吸附法, 电化学法及膜分离法等^[1-5], 它们各有优缺点. 但是, 在处理较低浓度的重金属离子废水时, 其操作费用和原材料成本均相对过高. 生物吸附法是指利用生物材料吸附水中的金属或非金属物质, 这种方法的优点是原料来源广泛, 如发酵工业或各种活性污泥中可利用的微生物包括细菌、酵母、真菌和藻类等^[6-8]. 生物吸附法具有在低浓度下处理重金属效果更高, 吸附容量大, 速度快, 选择性好; 吸附设备简单、易操作等特点^[9-11], 在去除水中重金属方面有广阔的应用前景.

本文研究了从活性污泥中分离的细菌对重金属的吸附特性.

1 试验部分

1.1 实验材料与仪器

活性污泥(河北保定东岗污水处理厂), 琼脂培养基和肉汤培养基(本实验室自制)^[12], CuCl₂·H₂O、Pb(NO₃)₂·ZnCl₂·NiCl₂·6H₂O·CrCl₃·6H₂O(分析纯, 北京化工厂), 1000 mg/L 重金属标准溶液(北京钢铁研究总院).

1.2 菌种的培养和分离

将活性污泥配成悬浊液并稀释到一定浓度, 取

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20037010)

作者简介: 王亚雄(1961~), 男, 工程师

收稿日期: 2001-03-06

0.1 ml 上清液涂布于琼脂培养基上,在培养箱(LRH-250 G,广东省医疗器械厂)中恒温 30 ℃ 培养 3 d. 再从上述平板上挑取形态不同的菌落进行平板划线纯化. 依据各菌种的细胞形态、菌落形态和生理生化实验,并结合伯杰细菌系统学手册,对分离得到的优势细菌进行鉴定,鉴定得到活性污泥中优势菌为:短小芽孢杆菌(*Bacillus pumilus* GC subgroup B)、嗜水气单胞菌(*Aeromonas hydrophila*)、嗜麦芽黄单胞菌(*Xanthomonas maltophilia*)、类产碱假单胞菌(*Pseudomonas pseudoalcaligenes*)和藤黄微球菌(*Micrococcus luteus* GC subgroup B).

1.3 5 种菌株的富集培养

将 5 种菌株分别接入肉汤培养基中,在恒温摇床上,30 ℃ 200 r/min 下培养 72 h,将培养液在 8000 r/min 下离心 20 min,弃去上清液,用二次蒸馏水洗涤菌体 2 遍,弃去上清液,菌体冷冻干燥. 再将此菌体配成 2 g/L (以干重计)的悬浮液备用.

1.4 不同菌体对重金属的吸附实验

取 25 ml 上述菌体悬浮液,置于 100 ml 塑料瓶中,分别加入一定量 Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)、Ni(II)、Cr(III) 离子试液,使最终溶液体积为 50 ml,菌体浓度 1 g/L,重金属离子浓度为 100 mg/L. 用稀 NaOH 或 HNO₃ 溶液调节体系 pH 值为 5,在 25 ℃ 下恒温振荡 24 h (HZQ-C 恒温振荡器,哈尔滨市东练电子技术开发有限公司),高速离心分离(LGI0-2.4A 高速离心机,北京医用离心机厂),用原子吸收分光光度计(Z-6100,日本日立)测定上清液中重金属离子的残留量.

1.5 吸附动力学实验

取一定体积分别含 Cu(II) 和 Pb(II) 离子的溶液于大烧杯中,用稀 NaOH 和 HNO₃ 溶液调节体系 pH 值为 5,然后将此离子溶液与一定体积的菌悬浮液混合,磁力搅拌,立即计时. 体系初始体积为 1000 ml,菌体浓度 1 g/L,初始 Cu(II) 和 Pb(II) 浓度分别为 50 mg/L 和 500 mg/L. 每隔一定时间取 3 ml 悬浮液,离心分离,测定各离子含量.

1.6 类产碱假单胞菌和藤黄微球菌对重金属离子的吸附平衡实验

吸附平衡实验包括吸附等温线测定和 pH 值对吸附的影响. 具体方法如下:

取 25 ml 上述菌体悬浮液各 3 份,分别置于 100 ml 塑料瓶中,各加入一定量不同浓度的 Cu(II) 和 Pb(II) 离子试液,使最终溶液体积为 50 ml,菌体浓度 1 g/L, Cu(II) 和 Pb(II) 离子浓度范围分别为 2~100 mg/L 和 10~750 mg/L. 用稀 NaOH 或 HNO₃ 溶液调节体系 pH

值为 2~7,在 25 ℃ 下恒温振荡 24 h,高速离心分离,用原子吸收分光光度计测定上清液中重金属离子的残留量.

1.7 Cu(II) 离子的脱附实验

在吸附平衡实验之后,将吸附有 Cu(II) 离子的 *Micrococcus luteus* GC subgroup B 菌体收集并洗涤,然后将其重新悬浮在 50 ml 不同洗脱剂中,在 25 ℃ 下震荡 12 h,离心分离,上清液用于 Cu(II) 离子浓度的测定.

2 结果与讨论

2.1 不同细菌对重金属的吸附能力

图 1 表明了在不同条件下,不同菌体对金属离子的吸附能力比较. 由图 1 可见,5 种试验菌体对不同金属离子有不同的吸附特性,对 Pb(II) 离子的吸附量远远高于对其它离子的吸附. 相对其它细菌,类产碱假单胞菌(*Pseudomonas pseudoalcaligenes*)和藤黄微球菌(*Micrococcus luteus* GC subgroup B)对所试验的金属离子具有较好的吸附特性,尤其是对 Pb(II) 和 Cu(II) 离子的吸附,其吸附量分别为 Pb 70、Cu 38 mg/g 和 Pb 60、Cu 41 mg/g. 因此,在以下试验中采用这 2 种细菌作为研究对象.

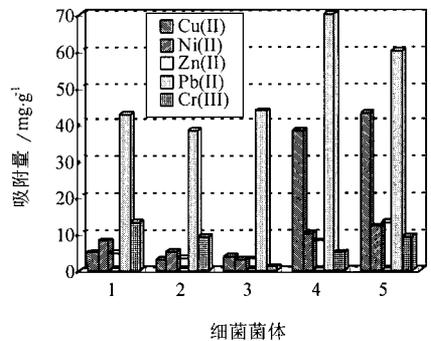


图 1 5 种菌体对金属离子的吸附能力评价

Fig.1 The adsorption possibility of the biomass for metals

2.2 类产碱假单胞菌和藤黄微球菌对金属离子的吸附动力学

图 2 是溶液中 Pb(II) 和 Cu(II) 离子分别与细菌菌体接触时残留离子浓度随时间的变化. 由图 2 可见,2 种离子在细菌上的吸附-时间趋势有很大的相似性,即在开始接触时,其吸附速度相当快,在 3 min 内, *Micrococcus luteus* 菌体对 Cu(II) 离子的吸附可达到总吸附量的 75%,在后来的 9 h 内,其吸附速度逐渐降低,12 h 之后,溶液中仍有 Cu(II) 离子在减少,尽管所减少的量可以忽略不计,但此时仍未达到真正的生物吸附

平衡.通常,细菌对金属的吸附可以分成 2 个阶段:①不依靠细胞代谢直接结合在细胞表面,这一阶段很迅速;②依靠细胞代谢向细胞内的传输过程,这一过程十分缓慢.从实际应用看,在保证较高的吸附效率前提下,细胞表面较快的吸附速度便于设计出较小体积的生物反应器,从而可以有效降低设备及操作成本.

2.3 类产碱假单胞菌和藤黄微球菌对金属离子的吸附等温线

图 3 表明了 在 pH 值 5.0 下 *Pseudo monas pseudoalcaligenes* 和 *Micrococcus luteus* 细菌对 Pb(II) 和 Cu(II) 离子的吸附等温线.将实验数据按 Langmuir (L 型) 吸附等温方程进行回归分析,得到吸附参数及回归方程(见表 1).

由分析可知,在所研究的浓度范围内,2 种细菌对金属离子的吸附基本符合 Langmuir 单分子层吸附行为,即随着溶液中金属离子平衡浓度的增加,菌体对金属离子的吸附量也增加,当平衡浓度大于某值时,吸附达到平衡并趋于饱和状态.这种吸附现象与金属离子在细菌表面上的化学反应机制密切相关.此外,由 L 型回归方程还可以得到细菌对金属离子的饱和吸附容量 (Q_{max}),如表 1 所示.*Pseudo monas pseudoalcaligenes* 细菌对 Pb(II) 离子的吸附远高于对 Cu(II) 离子的吸附,而 *Micrococcus luteus* 细菌对 Cu(II) 离子饱和吸附容量

略高于 *Pseudo monas pseudoalcaligenes* 对 Cu(II) 离子的吸附容量.

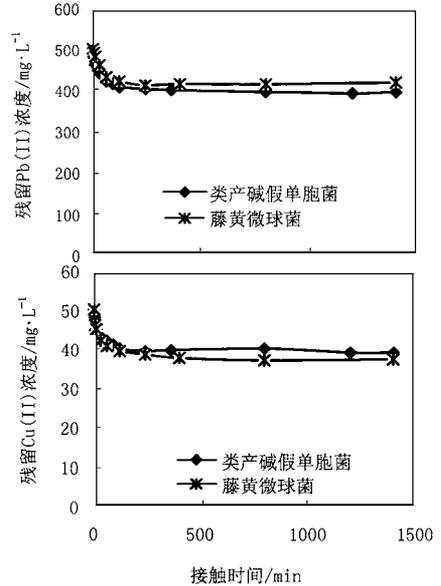


图 2 细菌的吸附动力学曲线

Fig.2 The adsorption kinetic curves of the biomass for metals

表 1 Langmuir 吸附等温式的吸附参数及回归方程

Table 1 Langmuir adsorption coefficients and regression equations

吸附体系	$Q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	B	r^2	吸附等温方程
类产碱假单胞菌-Cu(II)	25.68	0.653	0.9970	$Q = 25.68 \times c_e / (1.531 + c_e)$
类产碱假单胞菌-Pb(II)	232.6	0.024	0.9950	$Q = 232.6 \times c_e / (41.67 + c_e)$
藤黄微球菌-Cu(II)	35.87	0.610	0.9993	$Q = 35.87 \times c_e / (1.639 + c_e)$

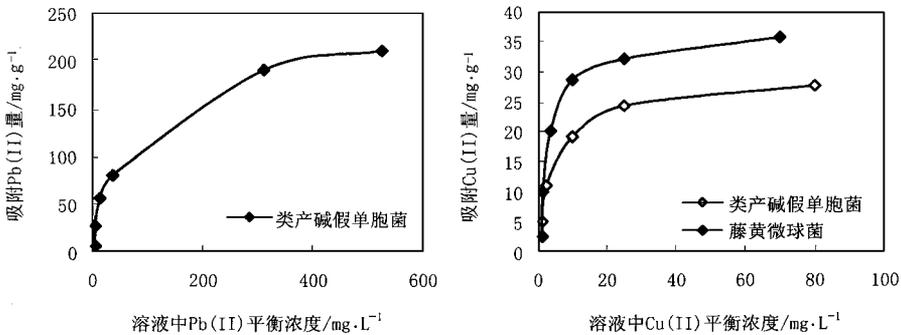


图 3 细菌对金属离子的吸附等温线 (pH=5)

Fig.3 The adsorption isotherms of the biomass for metals (pH=5)

2.4 pH 值对金属离子吸附的影响

由图 4 可见,金属离子在细菌表面吸附与 pH 值有

密切关系,并且有相同的 pH 值吸附趋势.随着 pH 值的增大,2 种细菌对 Pb(II) 和 Cu(II) 离子的吸附量明

显升高,当 pH = 6 时,细菌对 Cu(II) 离子的吸附达到最大值,在 pH = 5 ~ 6 时, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 细菌对 Pb(II) 离子的吸附达到最大值. 较低的 pH 值不利于金属离子的吸附,这可能是由于在较低的 pH 值下,溶液中氢离子与金属离子竞争表面吸附位的结果. 但是 pH 值过高,有可能导致金属离子形成水合氢氧化物并形成氢氧化物沉淀,致使吸附在细菌上的金属离子的量减少,因此本文选择吸附 Pb(II) 和 Cu(II) 离子的适宜 pH 值范围为 5 ~ 6.

2.5 Cu(II) 离子从藤黄微球菌上的初步脱附

本研究分别采用 5 mol/L CaCl₂、0.05 mol/L HNO₃ 和 0.05 mol/L H₂SO₄ 为洗脱剂,对吸附在 *Micrococcus luteus* GC subgroup B 细菌上的 Cu(II) 离子进行洗脱. 结果表明,3 种洗脱剂对 Cu(II) 离子的洗脱率分别为 62.1%、94.7% 和 99.9%. 由此可见,稀 HNO₃ 和 H₂SO₄ 是 Cu(II) 离子最为有效的洗脱剂.

和 Pb(II) 离子在这 2 种细菌上的吸附基本符合 Langmuir 单分子层吸附行为,其线性回归系数大于 0.99. 在 pH = 5 下 Cu(II) 和 Pb(II) 离子在 *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 细胞上的饱和吸附容量分别为 25.68 mg/g 和 232.6 mg/g, Cu(II) 离子在 *Micrococcus luteus* GC subgroup B 细胞上的饱和吸附容量为 35.87 mg/g.

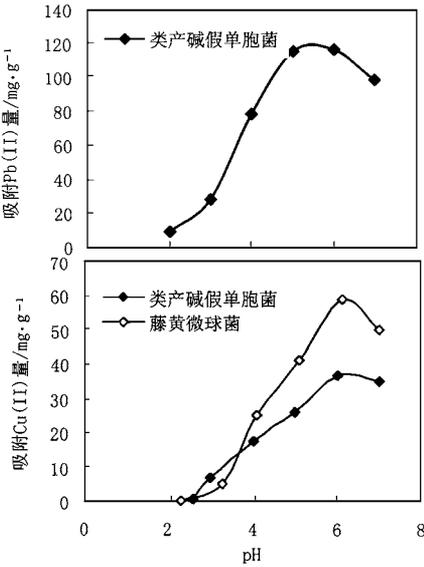
(2) Cu(II) 和 Pb(II) 离子在细菌表面吸附与 pH 值有密切关系,较低的 pH 值不利于金属离子的吸附, pH 值过高,导致金属离子形成氢氧化物沉淀,致使吸附在细菌上的金属离子的量减少,因此吸附 Pb(II) 和 Cu(II) 离子的适宜 pH 值范围为 5 ~ 6.

(3) 细菌对 Cu(II) 和 Pb(II) 离子的吸附可以分成 2 个阶段:一是在细菌表面较快地结合,在 3 min 内金属离子的吸附可达到总吸附量的 75%;二是向细菌内部缓慢的扩散传输过程.

(4) 稀 HNO₃ 和 H₂SO₄ 是 Cu(II) 离子从 *Micrococcus luteus* GC subgroup B 菌体上最为有效的洗脱剂.

参考文献:

- 徐根良,陈雪明,陈海辉. 废渣法处理酸性重金属废水技术研究. 水处理技术, 1994, 20(2): 116 ~ 120.
- 张玉梅. 含镉废水处理的试验研究. 环境工程, 1995, 13(1): 15 ~ 20.
- 杨晓玲. 硅藻土处理含重金属废水初探. 环境污染与防治, 1986, 8(1): 23 ~ 28.
- 谭淑英,汪玉庭,唐玉蓉. 壳聚糖二酸酯冠醚对重金属离子的吸附性能研究. 环境科学, 1999, 20(3): 59 ~ 62.
- 李景风. 活性炭对汞的吸附作用(续). 国外环境科学技术, 1995, 2: 10 ~ 16.
- Holan Z R, Volesky B, Prasetyo I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. Biotechnol. Bioeng., 1993, 41: 819 ~ 825.
- Eccles H. Removal of heavy metals from effluent streams-why select a biological process? Int. Biodeterior. Biodegrad., 1995, 5 ~ 16.
- Kratochvil D, Volesky B. Advance in the biosorption of heavy metals. Trends Biotechnol., 1998, 16: 291 ~ 300.
- Kapoor A, Viraraghavan T. Fungal biosorption-an alternative treatment option for heavy metal bearing waste waters: a review. Biotechnol. Prog., 1995, 13: 60 ~ 70.
- Veglio F, Beolchini F. Removal of heavy metals by biosorption: a review. Hydrometallurgy, 1997, 44: 302 ~ 316.
- Wase J, Forster C(eds.). Biosorbent for metal ions. London: Taylor & Francis, 1997.
- 魏复盛. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 488.



(初始金属浓度: Pb(II) = 500 mg · L⁻¹;
Cu(II) = 100 mg · L⁻¹)

图 4 金属离子在细菌表面吸附随溶液 pH 值的变化曲线

Fig. 4 The pH dependence of metal ion adsorption onto the biomass

3 结论

(1) 类产碱假单胞菌 *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 和藤黄微球菌 *Micrococcus luteus* GC subgroup B 对 Cu(II) 和 Pb(II) 离子有较强的吸附能力. Cu(II)