

沟戈登氏菌对重金属的生物吸附-浮选和解吸性能

周东琴, 魏德洲

(东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004)

摘要: 用沟戈登氏菌作吸附剂, 研究了采用生物吸附-浮选和解吸法从水溶液中去和回收重金属的过程, 并对生物吸附浮选机理进行了分析. 结果表明, 沟戈登氏菌对各种重金属离子的选择性为 $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu}$, 但菌细胞对 Cu 的吸附能力最高. NH_4^+ 的加入对吸附 Pb^{2+} 有促进作用, 而 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 共存离子的加入会对吸附过程有明显的抑制. 当加入 DA 17.5 mmol/L, pH 为 9.5 时, Pb^{2+} 和菌细胞的去除率分别能够达到 93% 和 96%, 经无水 Na_2CO_3 的 3 次吸附-浮选和解吸处理后, 它们的去除率仍然能够达到 94% 和 97%. 动电位和红外光谱分析结果表明, 沟戈登氏菌的自然等电点为 3.50, 吸附 Pb^{2+} 后增为 4.02, 与 DA 作用后降至 3.02, 吸附过程与细胞壁上的羧酸基团和乙酰胺基团有关, 浮选过程则是有静电力、氢键、离子交换和化学络合等过程的协同作用. 扫描电镜观察显示, 吸附 Hg^{2+} 后, 菌细胞表明粘附有絮状物, 菌体形状变得不规则.

关键词: 捕收剂; 沟戈登氏菌; 动电位; 浮选; 生物吸附; 解吸

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0960-05

Biosorptive-Flotation and Desorption Operation of Heavy Metals from Wastewater Effluents by *Gordona amarae*

ZHOU Dong-qin, WEI De-zhou

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The process of adsorptive-flotation and desorption to remove and recovery heavy metals from aqueous solution was studied using *Gordona amarae* as sorbent, and the mechanisms of biosorption and flotation were analyzed. Experimental results showed that the selectivity of *Gordona amarae* for various heavy metal cations was $\text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cu}$, and the restrain oneself of Cu^{2+} was the highest. the present of NH_4^+ ion on loaded Pb^{2+} cells was remarkably improved, however, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} of coexisting ions slightly restrained influence. The flotation recoveries respectively of Pb^{2+} and biomass more than 93% and 96% for with DA dosage of 17.5 mmol/L in the pH of 9.5, and that was almost quantitative remaining around 94% and 97% being desorbed when desorption frequency of Na_2CO_3 was up to three times. The measure of Zeta potential and infrared spectroscopy analysis showed that the isoelectric point of *Gordona amarae* in water was 3.50, up to 4.02 when loaded Pb^{2+} , down to 3.02 when DA dosage added in the loaded biomass. Experiments indicated the lead biosorbing process was likely to involving in the group of $-\text{NHCOCH}_3$ and COO^- on the cell wall, while the biosorptive flotation was concerned cooperatively to be basing on electrostatic attraction, hydrogen bond, ion exchange and chemical complexation. SEM observation showed that *Gordona amarae* biomass loaded Hg^{2+} changed into flocculent matter.

Key words: collector; *Gordona amarae*; Zeta potential; flotation; biosorption; desorption

采矿业废水中常含有大量的重金属离子, 严重污染环境, 危害人类健康. 从废液、废水中去除或回收重金属, 传统的方法有化学沉淀法、电解法、离子交换法和膜分离技术等, 这些方法最突出的缺点在于处理低浓度金属废水时, 操作繁琐, 运行费用高, 能耗大, 且易造成二次污染^[1,2]. 生物吸附浮选法回收和去除工业废水中的重金属是一种较新的技术^[3~8]. 该法以其原材料来源丰富, 成本低廉, 吸附速度快, 选择性好等优势而倍受关注. 可用于处理重金属污染的微生物有菌物、细菌、放线菌和藻类等^[9], 其代谢物质如细胞外多糖、几丁质等也参与重金属离子的吸附与固定化过程. 沟戈登氏菌 (*Gordona amarae*) 又名苦味诺卡氏菌, 其细胞壁主要由蛋白质、多糖、脂和肽聚糖胞壁酸等高分子物质

键合在一起组成纤维状结构. 该菌主要作用于以 Pb^{2+} 为主的 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子, 是 1 种具有广谱作用的菌物^[10]. 本文主要研究了沟戈登氏菌对重金属的吸附特性, 并对吸附和浮选机理进行了分析.

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用沟戈登氏菌 (*Gordona amarae*), 由中国

收稿日期: 2005-05-13; 修订日期: 2005-08-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50174014); 辽宁省自然科学基金项目 (20042021)

作者简介: 周东琴 (1973~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水处理和环境微生物理论与技术, E-mail: zhoudongqin1973@163.com

科学院微生物研究所菌种保藏中心提供。微生物培养基组成为:牛肉膏 3g;蛋白胨 5g, NaCl 5g, 蒸馏水 1L, pH7.0~7.2。在 HZQ-C 空气浴振荡器中 30℃、160r/min 的转速下, 恒温培养 7d。细菌的计量, 用离心分离 (16 000r/min) 后细胞的湿重表示。

捕收剂为十二胺 (DA)、pH 调整剂为 HCl 和 NaOH; 解吸剂为 Na_2CO_3 , 以上药剂均为分析纯。

1.2 分析方法

金属离子分析^[11]: 采用 722 型分光光度计, 在 pH=4.5、pH=5.0 的醋酸-醋酸钠和 pH=6.3 六甲基胺-硝酸缓冲溶液中, 用 EDTA、二甲酚橙和 MTB 做显色剂, 分别在 720、600 和 580nm 波长下测定溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的质量浓度^[11], 计算去除率。

菌体浓度测定: 用 722 型分光光度计在 360nm 波长下测定浮选前后 A 值, 计算去除率。

1.3 吸附、浮选和解吸试验

试验选用 XFG 型挂槽式浮选机, 每次取 0.30g 细菌细胞 (湿重), 置于 40mL 一次蒸馏水中, 搅拌 1 min 后, 依次加入 pH 调整剂、捕收剂, 浮选 9 min, 考察沟戈登氏菌的可浮性; 取 0.30g 细菌细胞 (湿重), 置于 40mL 浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 溶液中, 搅拌吸附 10min, 依次加入 pH 调整剂、捕收剂, 浮选 10min, 考察沟戈登氏菌吸附金属离子后的可浮性, 计算通过生物吸附-浮选后, 溶液中金属离子的去除率; 收集吸附或浮选后的菌体细胞 0.30g, 每次吸附-浮选完成后用蒸馏水清洗 3 次, 置于 40mL 解吸剂中, 搅拌 10min, 10 000 r/min 离心分离 5min, 移取 10mL 上清液, 测试解吸后金属离子浓度, 计算解吸率。

1.4 Zeta 电位测定

用 WD-9408D 型显微电泳仪, 在去离子水溶液中, 用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH, 测定菌体细胞的电泳速度, 计算电动电位。

1.5 红外光谱测定

将蒸馏水洗涤 3 次的菌细胞 0.30g 与金属离子和捕收剂作用前后, 在 50~60℃ 时烘干, 用光谱纯 KBr 200mg 压片制样, 在 Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer 红外光谱仪上用漫反射法测定。

1.6 扫描电镜研究

将吸附 Hg^{2+} 前后的沟戈登氏菌用戊二醛固定, 酒精脱水, 喷金后, 在 SSX-550 型扫描电镜上观察。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜 (SEM) 研究

图 1 所示为吸附 Hg^{2+} 前后沟戈登氏菌的扫描电镜图像, 由图 1(a) 可以看出, 沟戈登氏菌的菌丝体为刺状突起, 菌体细胞呈圆形且很光滑, 表面比较干净。而吸附 Hg^{2+} 后, 见图 1(b), 菌丝体细胞表面形状变得不规则, 外表面粘附有一些絮状或团状物, 且菌体皱褶收缩。

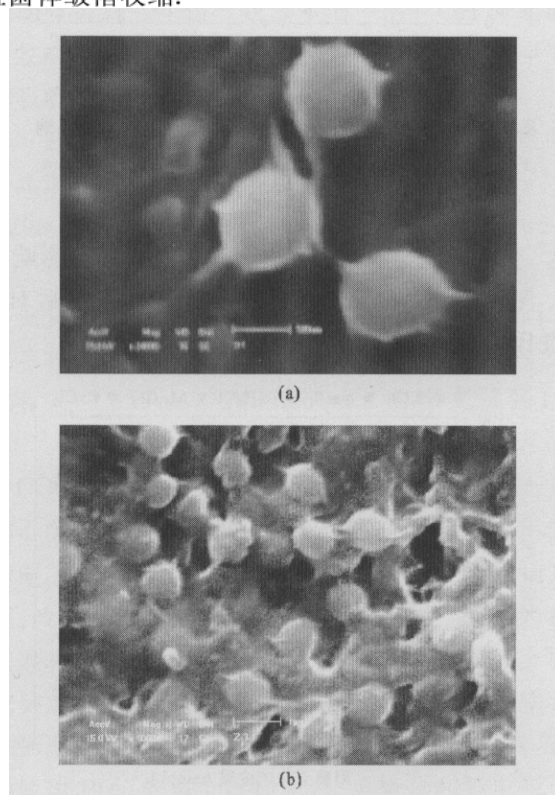


图 1 沟戈登氏菌的扫描电镜表征 (a) 细胞 24 000 倍;
(b) 吸附 Hg^{2+} 后的细胞 10 000 倍

Fig. 1 SEM characterization of *Gordonia amarae* (a) cell $\times 24\,000$;
(b) cell contacted with $\text{Hg}^{2+} \times 10\,000$

2.2 金属离子初始浓度对吸附的影响

图 2 所示为不同初始浓度下, 沟戈登氏菌对重金属离子的吸附效果。由图 2 可以看出, 沟戈登氏菌对 3 种重金属离子有不同的吸附能力, 其中对 Cu^{2+} 离子的初始浓度耐受力最高, 在 10mmol/L 时仍有 27% 的吸附率, 在 Hg^{2+} 初始浓度为 10mmol/L 时的吸附率为 10%, Pb^{2+} 的初始浓度为 5mmol/L 时, 菌细胞已对其没有吸附能力。随着重金属初始浓度的降低, 菌细胞的吸附能力亦随之上升, 在低于 0.5mmol/L 时, 对 3 种离子的吸附率都达到 80% 以上, pH 在 4.5 左右时, 对 3 种离子的吸附能力由大

到小为 $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu}$ 。

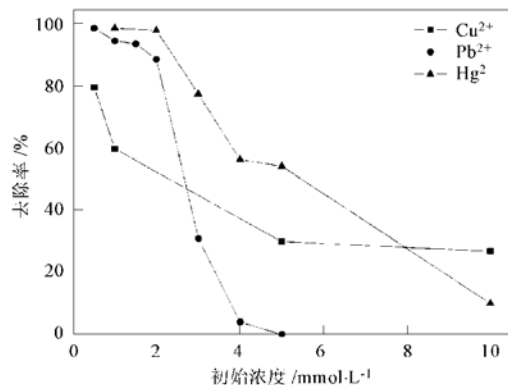


图2 重金属离子的起始浓度对沟戈登氏菌吸附的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration of heavy metal ions on biosorption by *Gordona amarae*

2.3 共存阳离子对沟戈登氏菌吸附 Pb^{2+} 的影响

图3所示为加入不同浓度的阳离子氯盐后对沟戈登氏菌吸附 Pb^{2+} 的干扰情况。

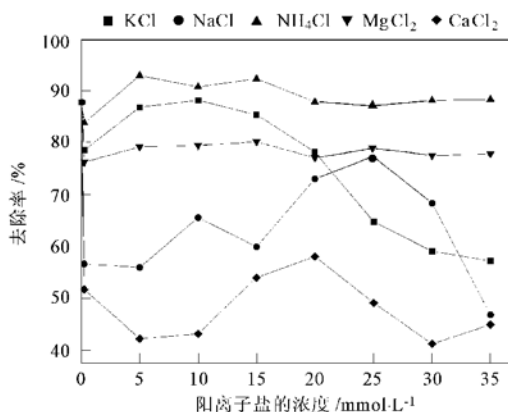


图3 不同浓度阳离子对沟戈登氏菌吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 3 Effect of different concentration of cationic on biosorption of Pb^{2+} by *Gordona amarae*

当吸附体系中存在其它金属阳离子时,一般都会抑制主要金属离子的吸收. 阳离子的干扰主要是它们与 Pb^{2+} 离子共同竞争细胞表面有限的电负性基团所致, 其影响与金属离子电荷数及离子半径有关. 图3的试验结果表明, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等一价和二价阳离子的存在都会抑制 Pb^{2+} 在沟戈登氏菌上的吸附, 随着加入量的增多, 抑制作用增强, 其中 Ca^{2+} 和 Na^+ 在抑制作用明显; 而 NH_4^+ 的存在却促进了菌细胞对 Pb^{2+} 的吸附, 当其加入量为 10mmol/L 时, 能使吸附去除率由 88% 上升为 93% . 从实际工业应用的角度考虑, 研究多金属的生物吸附是很有意义的。

2.4 溶液 pH 值对十二胺吸附-浮选沟戈登氏菌的影响

图4所示为在不同 pH 值条件下, 十二胺(DA)对吸附 Pb^{2+} 后的沟戈登氏菌吸附-浮选影响. 其中吸附 $\text{pH} = 5.82$, Pb^{2+} 的吸附率为 88% . 由图4可以看出, 当浮选 pH 为 $2 \sim 4$ 左右时, 虽然阳离子型捕收剂十二胺(DA)对菌细胞有一定的浮选去除率, 但此时菌细胞对 Pb^{2+} 的吸附能力不高, 随着 pH 值的增加, Pb^{2+} 和菌细胞的去除率都迅速增加, 但不是同步, 在 pH 为 10 左右时, 对 Pb^{2+} 的去除率可以达到 98% , 在 pH 为 6.25 左右时, 对菌细胞的去除率为 98% , 但 Pb^{2+} 的去除率稍有降低, 而在 pH 为 9.50 时, 两者的去除率能够分别达到 93% 和 96% 。

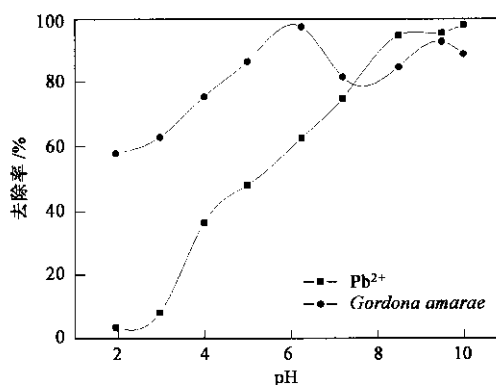


图4 pH值与吸附 Pb^{2+} 后沟戈登氏菌可浮性关系

Fig. 4 Relationship of *Gordona amarae* with loaded Pb^{2+} floatability and pH

2.5 沟戈登氏菌的多次吸附-解吸试验

图5所示为以无水 Na_2CO_3 为解吸剂, 进行多次吸附-浮选-解吸-再吸附浮选试验, 考察解吸次数对沟戈登氏菌的吸附浮选的影响。

由图5可以看出, 经无水碳酸钠对吸附浮选 Pb^{2+} 的沟戈登氏菌解吸后, 重复使用4次后, 菌细胞表面阳离子逐渐增多, 与重金属离子产生和竞争吸附, 导致 Pb^{2+} 的吸附浮选去除率开始下降, 同时捕收剂十二胺对细胞的浮选能力也降低, 6次解吸后的菌细胞已无吸附能力。

2.6 沟戈登氏菌吸附前后的电动电位研究

图6所示为沟戈登氏菌吸附浮选 Pb^{2+} 前后的电动电位的变化情况. 由图6可以看出, 沟戈登氏菌的自然电位为 3.50 , 与国外学者报道的数据相同^[12~14]. 单独与 DA 作用时也是 3.50 , 吸附 Pb^{2+} 后增加为 4.02 , 吸附 Pb^{2+} 后的菌细胞与 DA 作用后, 等电点减小为 2.92 . 在偏酸性条件下, 吸附 Pb^{2+}

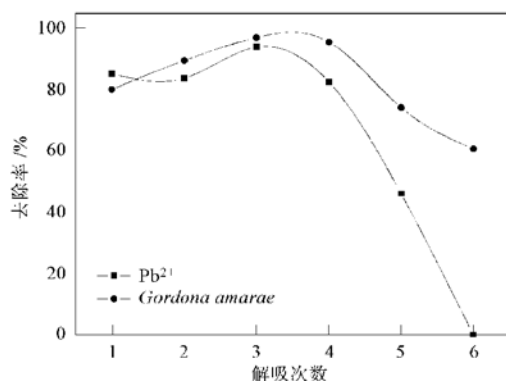


图 5 解吸次数与去除率的关系

Fig. 5 Relationship between desorption frequency and recovery of loaded *Gordona amarae*

后的菌细胞正电位升高,在碱性范围内,却使负电位降低,在整个 pH 范围内, Pb^{2+} 使菌细胞表面的电动电位绝对值增大,说明二者之间主要是静电吸引;而 DA 单独与菌细胞作用时,在整个 pH 范围内,电动电位绝对值的变化不显著,说明二者之间存在某种不受电荷影响的力;吸附了 Pb^{2+} 的菌细胞与 DA 作用后,在酸性条件下,电动电位值减小,减小幅度最大达 13mV,在中性至碱性条件下,电动电位值则在增大,最大增幅达 9mV,结合图 4,图 5,说明在吸附浮选过程中, Pb^{2+} 与菌细胞的作用主要是物理吸附,以静电力为主,而 DA 与 Pb^{2+} 和菌细胞作用既有物理吸附也有化学吸附参与,这种变化与吸附过程中,细胞表面氨基 ($-\text{NH}_2$) 数量减少,羧基 ($-\text{COOH}$) 含量增加有关。

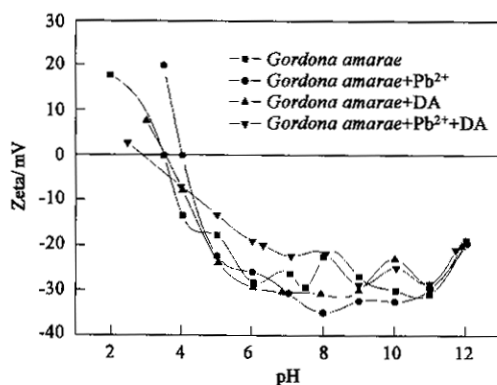


图 6 吸附浮选对沟戈登氏菌 Zeta 电位的影响

Fig. 6 The Zeta potential effect of biosorptive flotation on *Gordona amarae*

2.7 沟戈登氏菌吸附浮选前后的红外光谱分析

图 7(a) 为沟戈登氏菌的红外光谱图。图 7 中

$3420 \sim 3298 \text{ cm}^{-1}$ 的宽带为缔合 $-\text{OH}$ 和氨基 ($-\text{NH}_2$) 中的 $-\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, 1391 cm^{-1} 是 $-\text{OH}$ 的面内弯曲振动吸收峰, 1650 cm^{-1} 处谱带对应乙酰胺基 ($-\text{NHCOCH}_3$) 中的 $-\text{C}-\text{O}$ 伸

展振动, 1536 cm^{-1} 处是其 $-\text{C}-\text{NH}$ 的弯曲振动。在 $2958, 2927, 2872, 2850, 1450 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰分别与细胞表面烃基中 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的不同振动有关, 1234 cm^{-1} 处是多糖中的 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰, 1073 cm^{-1} 处是糖环中的 $-\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰。

图 7(b) 是吸附了 Pb^{2+} 的沟戈登氏菌细胞的红外光谱图。由图 7(b) 可以看出, 细胞吸附 Pb^{2+} 后, 3298 cm^{-1} 处 $-\text{N}-\text{H}$ 峰形变强, $-\text{CH}_2$ (2962 cm^{-1}), $-\text{CH}_3$ (2976 cm^{-1}) 的变形振动也有波数发生变化, 由于它们参与吸附的可能性很小, 它们的变化与相邻的其它基团, 如: $-\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的变化有关。 1650 cm^{-1} 和 3066 cm^{-1} 的峰高移到 1656 cm^{-1} 和 3075 cm^{-1} 处, 这说明 Pb^{2+} 与细胞表面的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 基团有作用, 也说明氨基 $-\text{NH}_2$ 和乙酰胺 ($-\text{NHCOCH}_3$) 基团中的 N 原子提供的孤对电子与有空轨道的 Pb^{2+} 离子配位, 发生了相互作用, 改变了基团的极性而致。国外研究也证明, 在氨基酸和肽的金属络合物中存在螯合键, N—金属配位键的形成可改变 N—键的极性引起振动频率和吸收强度的变化^[15]。笔者研究也证实了这一点, 在细胞吸附 Pb^{2+} 的整个过程中, 化学络合和静电吸引共同起作用。

图 7(c) 是吸附了 Pb^{2+} 的菌细胞与十二胺 (DA) 浮选作用后的红外光谱图。对比图 7(a), (b), (c) 可以看出, 与 DA 作用后, 缔合 $-\text{OH}$ 峰消失, $-\text{NH}$ 峰强增加, 且向低波数漂移到 3280 cm^{-1} , $-\text{C}-\text{O}$ (1662 cm^{-1}) 向高波数漂移 12 cm^{-1} , 糖环中的仲醇 $-\text{C}-\text{OH}$ 向低波数偏移 1048 cm^{-1} 。由图 4, 图 5, 图 6 可知, 在酸性条件下 ($\text{pH} < 3.5$), 菌细胞带正电, 对 Pb^{2+} 的吸附率很低 (8%), DA 对菌细胞的浮选去除率却较高 (64%), 结合十二胺 (DA) 的浮选溶液化学, 说明 DA ($\text{CH}_{12}\text{H}_{24}\text{NH}_3$) 与菌细胞中的阴离子基团不仅有静电吸引, 氢键和分子间作用力, 而且 N 与菌细胞吸附的 Pb^{2+} 也有化学络合作用, 使氨基减少, 引起细胞等电点减少, 与前面的 Zeta 电位测试结果相符。

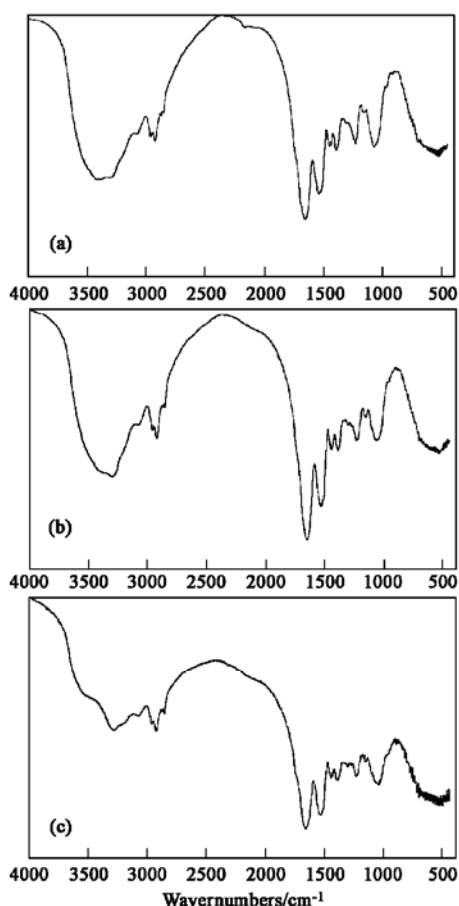


图 7 沟戈登氏菌的红外光谱分析结果

Fig. 7 IR spectrum of *Gordonia amarae*

3 结论

(1) 沟戈登氏菌对重金属离子的选择性为 $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu}$, 当 3 种离子的初始浓度为 50 mmol/L 时, 菌细胞的吸附去除率都能够达到 80% 以上。

(2) 共存阳离子 NH_4^+ 存在时, 会促进对 Pb^{2+} 的吸附, 而 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的加入会对吸附过程有抑制作用。经 Na_2CO_3 的 3 次解吸, 去除率仍然达到了 94% 和 97%。

(3) Zeta 电位测试结果表明, 沟戈登氏菌的等电点为 3.50, 吸附 Pb^{2+} 后细胞等电点增至 4.02, DA 浮选吸附 Pb^{2+} 的菌细胞的等电点减少至 2.92。红外光谱测试结果表明: 沟戈登氏菌吸附 Pb^{2+} 的过程中氨基 ($-\text{NH}_2$) 和乙酰胺基 ($-\text{NHCOCH}_3$) 中的

N 参与了对 Pb^{2+} 的络合或螯合, 而 $-\text{COO}^-$ 与 Pb^{2+} 有静电吸引作用, 此过程以物理吸附为主, 而 DA 对吸附菌细胞的浮选过程则是静电力、氢键、范德华力和化学络合等力的协同作用的结果。扫描电镜观察结果表明, 吸附 Hg^{2+} 后, 菌体表面形状变得皱褶收缩, 外表面粘附有一些絮状或团状物。

参考文献:

- [1] 黄民生, 郑乐平, 朱莉. 微生物对重金属的吸附与解吸[J]. 化工装备技术, 2000, 21(2): 17~22.
- [2] 张秀丽, 刘月英. 贵、重金属的生物吸附[J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8(6): 668~671.
- [3] 尹平河, 赵玲. 海藻生物吸附废水中的铅、铜和镉的研究[J]. 海洋环境科学, 2000, 19(3): 11~15.
- [4] 周东琴, 朱一民, 魏德洲. 沟戈登氏菌吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 的重金属抗性研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(3): 304~306.
- [5] 周东琴, 朱一民, 魏德洲. 啤酒酵母对 Pb^{2+} 与 Zn^{2+} 的生物吸附规律[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2004, 25(9): 911~913.
- [6] Aldrich C, Feng D. Removal of heavy metals from wastewater effluents by biosorptive flotation[J]. Minerals Engineering, 2000, 13: 1129~1138.
- [7] Matis K A, Zouboulis A I, Lazaridis N K, et al. Sorptive flotation for metal ions recovery[J]. Mineral Processing, 2003, 70: 99~108.
- [8] Brim H, Mcfarlau S C, et al. Engineering deinococcus radiodurans for metal remediation in radioactive mixed waste environments[J]. Nature, 2000, 18(1): 85~90.
- [9] 吴小芹, 郑玲. 菌物在环境保护中的研究与应用[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2002, 26(5): 76~80.
- [10] 张建丽, 刘志恒. 诺卡氏菌型放线菌的分类[J]. 微生物学报, 2001, 41(4): 513~517.
- [11] 蒲希毕著, 赵亢臣, 译. EDTA 及同类化合物的分析应用[M]. 北京: 地质出版社, 1982. 172~198.
- [12] 汤岳琴, 牛慧, 林军, 等. 产黄青霉菌体对铅的吸附机理研究[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2001, 33(3): 50~54.
- [13] 莎玛 P K, 呼振峰, 木子. 在异养细菌和矿质化学营养细菌作用下硫化矿物的生物浮选[J]. 国外金属矿选矿, 2001, 2: 37~42.
- [14] Sadowski Z. Effect of biosorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ on the Zeta potential and flocculation of *Nocardia* sp. [J]. Minerals Engineering, 2001, 14(5): 547~552.
- [15] D. W. 琼斯主编, 江丕栋, 等译. 生物聚合物波谱学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1983.