

# 胶质芽孢杆菌对重金属离子 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 的吸附与解吸特征

邹春艳<sup>1,2</sup>, 于杨格<sup>1</sup>, 连 宾<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学生命科学学院, 江苏 南京 210023)

(2. 贵阳市云岩区环境监测站, 贵州 贵阳 550001)

**[摘要]** 采用微生物絮凝方法高效净化重金属废水并回收重金属离子以便循环利用的研究正受到业界的广泛关注. 本文研究胶质芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus*) K02 菌株制得的微生物吸附剂对重金属离子  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附与解吸作用. 采用原子吸收法测定不同处理条件下各重金属离子的浓度, 发现该吸附剂对单一金属离子的吸附可在 2 h 内达到平衡, 10 min 即可达到吸附平衡时吸附量的 60%; 对 5 种金属离子的吸附率均随吸附剂用量增加而呈现不同程度的升高趋势; 对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附率在 pH 值 4~7 的范围内均较高, 但对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附率受酸性影响较大; 设置的起始离子浓度会显著影响吸附率. 在对混合金属离子的吸附中, 该吸附剂能同时吸附上述 5 种金属离子, 并显示出对  $\text{Pb}^{2+}$  较强的选择性, 吸附率能达到 90% 以上. 采用草酸、草酸铵、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na) 和硝酸钠对吸附后的吸附剂进行解吸, 发现草酸对  $\text{Cu}^{2+}$  解吸效果最好, 解吸率能达到 42.238%; EDTA-2Na 对  $\text{Pb}^{2+}$  解吸率能达到 64% 以上. 试验结果为该菌在处理重金属污染废水中的实际应用提供了基础资料.

**[关键词]** 胶质芽孢杆菌, 生物吸附, 重金属, 解吸

**[中图分类号]** X753 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2018)01-0068-08

## Adsorption and Desorption of $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Cr}^{3+}$ by *Bacillus mucilaginosus*

Zou Chunyan<sup>1,2</sup>, Yu Yangge<sup>1</sup>, Lian Bin<sup>1</sup>

(1. School of Life Sciences, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Guiyang Yunyan District of Ecological Civilization Construction Bureau, Guiyang 550001, China)

**Abstract:** The methods for efficient treatment of heavy metal wastewater and recovery of heavy metal ions by adopting the microbial flocculant have received extensive attention of the industry. In this paper, the microbial adsorbents produced by the culture of *Bacillus mucilaginosus* K02 strain were used to study the characteristics of adsorption and desorption of heavy metal ions like  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ . Atomic adsorption method was used to determine the concentration of heavy metal ions under different treatment conditions. It was found that the adsorption on the single metal ion could reach equilibrium within 2 hours, and the adsorption capacity of the adsorbent could reach 60% in 10 minutes. The results also showed that the adsorption rate of microbial flocculant to the five metal ions increased by the amount of adsorbents' increasing, and the optimum pH of adsorption was 4~7. The original concentration of ions could affect the adsorption rate greatly. For the adsorption of mixed metal ions, the adsorbent could simultaneously adsorb the five kinds of ions and show a strong selectivity to  $\text{Pb}^{2+}$ , in which the adsorption rate can reach more than 90%. Oxalic acid, EDTA-2Na ammonium oxalate, and sodium nitrate were used to desorb the adsorbent after adsorption. It was found that oxalic acid had the best desorption effect on  $\text{Cu}^{2+}$  and the desorption rate was 42.238%. In addition, ammonium oxalate, EDTA-2Na has a selectivity to  $\text{Pb}^{2+}$  that desorption rate can reach more than 64%. The results provides basic data for the microbial adsorbents prepared by the K02 strain in the practical application of heavy metal wastewater treatment.

**Key words:** *Bacillus mucilaginosus*, biological adsorption, heavy metals, desorption

收稿日期: 2017-10-26.

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(kzcx2-yw-135-2)、江苏高校优势学科建设工程资助项目.

通讯联系人: 连宾, 教授, 博导, 研究方向: 地质微生物学. E-mail: bin2368@vip.163.com. 邹春艳, 于杨格为共同一作.

随着工农业生产发展和城市化进程的加快,人类活动所导致的水体重金属污染不断加剧<sup>[1-2]</sup>。目前,仍有大量未经处理的矿井废水直接排放<sup>[3]</sup>,或使用矿井废水进行农田灌溉<sup>[4]</sup>,或使用中水浇灌等<sup>[5]</sup>,使得我国铅、镉、铜和锌等重金属污染呈上升趋势,镉和铅的超标现象在全国普遍存在<sup>[6]</sup>,对自然生态系统构成巨大威胁<sup>[6-7]</sup>。实际上,污染的重金属是放错地方的宝贵资源,如能对污染废水中的重金属进行有效处理并实现对其中重金属的回收,则不仅能保护环境,还能实现对重金属废水的资源化利用<sup>[8]</sup>。因此,探讨如何高效净化重金属废水并回收其中的重金属就显得非常重要。目前对重金属废水处理方法<sup>[9-11]</sup>主要有:(1)通过化学反应除去废水中的重金属离子,包括氢氧化物沉淀法、硫酸沉淀法和螯合物沉淀法,然而这类方法会产生大量的低浓度污泥,重金属离子回收困难,同时造成酸资源的巨大浪费和二次污染;(2)通过吸附、萃取、蒸馏、结晶、离子交换和膜分离等物理化学技术来去除水体中的重金属,但该方法容易受水中杂质以及处理条件的影响,且处理成本高,难以大规模应用,可能引入新的污染;(3)借助种类繁多的微生物絮凝剂(MBF)的吸收、积累和絮凝等作用除去废水中的重金属污染物,可处理大体积低浓度(甚至降低到 ppb 级水平)重金属废水,并可通过解吸作用回收部分重金属离子以便循环利用。这种 MBF 实际上是一种由微生物菌体及其分泌的有机高分子物质组成,可使液体中不易降解的固体悬浮颗粒、菌体细胞及胶体粒子等发生凝聚和沉淀<sup>[12-13]</sup>。与传统化学絮凝剂相比,MBF 因具有可生物降解、成本低、效果明显和环境友好等优点,受到了越来越多的关注<sup>[14]</sup>。微生物与重金属之间主要有 5 种分子作用机制,分别为细胞表面吸附、主动运输、细胞内隔绝、胞外沉淀及酶的解毒作用<sup>[15-16]</sup>,这些相互作用方式是微生物能够耐受一定浓度重金属离子并将其吸附的主要原因。但 MBF 在研究与应用中还存在诸多问题,如 MBF 吸附性能(吸附容量、吸附选择性等)及其影响因素(如 pH 值、温度、离子强度、共存离子/竞争离子、接触时间、金属离子初始浓度与微生物细胞浓度)尚不明确;对 MBF 吸附机理的解释尚有争议;还有回收重金属离子还存在技术难度和成本高的问题等,这些问题的存在限制了 MBF 效能的发挥及其大规模的使用<sup>[17-18]</sup>。针对这些问题,本文研究了胶质芽孢杆菌(*Bacillus mucilaginosus*)对铅、镉、铜、锌和铬的吸附和解吸作用,探讨了吸附时间、吸附剂用量、pH 值和离子浓度等因素对吸附率的影响以及混合重金属离子的选择性吸附与解吸,并对吸附机理进行了初步分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验用菌株

胶质芽孢杆菌 K02 菌株来自南京师范大学生命科学学院,Genbank 序列号是 HM579819,该菌株先在无氮斜面培养基(蔗糖 5.0 g,  $\text{CaCO}_3$  0.1 g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  5 mg,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  2.0 g, 玻璃粉(主要成分为  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ) 1 g, 蒸馏水 1.0 L, 琼脂粉 2%, pH 值 7.0~7.5)活化,再接入有氮培养基(蔗糖 10.0 g, 酵母膏 0.3 g,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.5 g,  $\text{CaCO}_3$  0.5 g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1.0 g,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  1.0 g, 蒸馏水 1.0 L, pH 值 7.0~7.5)中扩大培养(28 °C ~ 30 °C, 120 r/min 培养 5 d),以此扩大的培养菌液按 10%(体积比)接种量接入灭菌液体无氮培养基中,28 °C ~ 30 °C、120 r/min 振荡培养 5 d,培养液呈粘稠絮状,摇匀后作为后续有关吸附研究的细菌吸附剂(BF)。

该 BF 为粘稠液体状,pH 值 7 左右,采用旋转粘度计(NDJ-1B-1,上海昌吉地质仪器有限公司),使用 1 号转子在转速为 6 r/min 时测得粘度为 558 mPa·s。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 模拟重金属溶液配制和 BF 吸附率计算

分别用  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CdCl}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯),配制 5 个单种元素的储备溶液,浓度均为 1 000 mg/L 左右。

重金属离子的吸附率主要受吸附时间、吸附剂用量、pH 值和离子浓度等因素的影响,在考察单一元素受吸附时间、BF 用量和 pH 值影响的实验中,将各储备溶液均稀释至 50 mg/L 左右备用,再用原子吸收法(PE5100 型原子吸收仪,美国 PE 公司)进行测定,实际测得的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  初始浓度值分别为 36.740 mg/L、52.406 mg/L、53.996 mg/L、38.854 mg/L 和 42.500 mg/L。BF 对金属离子的吸附率  $Q$  计算方法采用如下公式:

$$Q = 100\% \times (C_0 - C_1) / C_0 \quad (1)$$

式中,  $C_0$  为 BF 吸附前溶液中金属离子的质量浓度(mg/L);  $C_1$  为吸附后溶液中金属离子的质量浓度(mg/L).

1.2.2 吸附时间的影响

将 5 种单一元素的重金属离子溶液 100 mL 分别装入 250 mL 三角瓶中,各加入 10 mL 的 BF,25 ℃、150 r/min 分别振荡吸附(10、20、40、60、120、240、300) min,5 000 r/min 离心(TDL-5-A 台式离心机,上海安亭科学仪器厂)10 min,取上清液,原子吸收法测定金属离子浓度,每个样品 3 个重复.

1.2.3 吸附剂用量的影响

将 5 种单一元素的重金属溶液 100 mL 分别装入 250 mL 三角瓶中,每组依次加入(1、5、10、15) mL 的 BF,25 ℃、150 r/min 振荡吸附 2 h,5 000 r/min 离心 10 min,测量上清液中金属离子浓度,每组 3 个重复.

1.2.4 pH 值的影响

将含  $Zn^{2+}$  的重金属离子溶液 100 mL 分 5 组装入 250 mL 三角瓶中,测溶液 pH 值(PHS-3C 型酸度计,上海理达仪器厂). 然后每组分别用 1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 溶液调 pH 值为 3、4、5、6 和 7,每瓶均加入 10 mL 的 BF,在 25 ℃、150 r/min 条件下振荡吸附 2 h,5 000 r/min 离心 10 min,测量上清液中  $Zn^{2+}$  浓度,每组 3 个重复.

同上方法分别测定 pH 值对该 BF 吸附  $Cr^{3+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的影响.

1.2.5 不同金属离子浓度对 BF 吸附率的影响

用 1.2.1 中的  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Cr^{3+}$  的储备液,分别将 5 种单一元素离子的溶液稀释至不同浓度梯度,再用原子吸收法测得的浓度实际值见表 1,将溶液 pH 值均调为 6. 每 100 mL 溶液中分别加入 10 mL 的 BF,振荡吸附 2 h,离心,原子吸收法测上清液中重金属离子含量,每组 3 个重复.

表 1 实测的 5 种单一离子溶液的浓度梯度值  
Table 1 Measured concentration gradient of 5 kinds of single metal ion solution mg/L

浓度	元素名称				
	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Zn^{2+}$
A	7.188	9.501	9.766	5.513	10.178
B	36.460	49.267	57.062	34.457	51.971
C	62.502	98.030	129.898	72.542	116.147
D	135.421	201.088	241.238	141.457	210.64
E	322.927	412.230	470.879	272.033	452.778

1.2.6 BF 对混合重金属离子的选择性吸附

用 1.2.1 中的  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  和  $Cr^{3+}$  储备液配制不同浓度梯度的含 5 种离子的混合溶液,用原子吸收法测得的浓度实际值见表 2. 同以上方法做吸附实验,吸附剂用量为 10 mL,用原子吸收法测上清液中各种离子含量.

表 2 实测的混合金属离子溶液的浓度梯度值  
Table 2 Measured concentration gradient of 5 kinds of mixed metal ion solution mg/L

浓度	元素名称				
	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Zn^{2+}$
A	7.611	6.566	7.525	5.294	6.627
B	14.488	12.980	14.784	10.358	13.580
C	67.530	60.410	69.290	46.720	61.960
D	129.050	108.200	150.250	82.300	120.200
E	270.400	216.400	300.500	151.800	251.800
F	380.900	325.200	423.700	222.200	369.900

1.2.7 BF 对混合离子的吸附和解吸

本实验选择的解吸剂为草酸、草酸铵、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和硝酸钠,分别配制成 0.1 mol/L 的溶液<sup>[15]</sup>. 取 100 mL 分别含有  $Pb^{2+}$  90.427 mg/L、 $Zn^{2+}$  119.323 mg/L、 $Cd^{2+}$  102.916 mg/L、 $Cu^{2+}$  104.144 mg/L 和  $Cr^{3+}$  77.021 mg/L 的混合溶液于 250 mL 三角瓶中,加入 10 mL 细菌絮凝剂吸附 2 h 后,将溶液离心,测上清液中重金属离子含量.

在沉淀物中加入 0.1 mol/L 的解吸剂 20 mL,振荡解吸 3 h,再加去离子水定容至 50 mL,静置过夜,离心,取上清液,同上用原子吸收法测定重金属离子含量. 4 种解吸剂解吸方法相同,各做 3 个重复.

金属离子解吸率  $P$  计算方法如下:

$$P = C_2 V_2 / (C_0 - C_1) V_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $C_0$  为吸附前溶液中金属离子的质量浓度 (mg/L);  $C_1$  为吸附后溶液中金属离子的质量浓度 (mg/L);  $C_2$  为解吸后上清液中金属离子的质量浓度 (mg/L);  $V_1$  为吸附前溶液的总体积 (L), 本试验为 100 mL;  $V_2$  为解吸后溶液的总体积 (L), 本试验为 50 mL.

### 1.2.8 吸附铅离子和混合离子 TEM 制样方法

取已吸附  $\text{Pb}^{2+}$  及吸附混合离子的絮凝剂,离心得沉淀物,以去离子水冲洗 3 遍,洗去游离态离子,然后将沉淀物低温干燥,所得固体物质用玛瑙研钵磨成粉末,一部分粉末用 X 射线荧光光谱仪 (Axios (PW4400), 帕纳科公司) 分析其化学组成; 剩余部分加乙醇使粉末溶解分散均匀,取适量溶液滴到铜网上,待样品干燥,用透射电镜 (TEM, 日本电子公司生产的 JEM-2000FX II 型高分辨透射电子显微镜,并配备有 EM-ASID20 型扫描成像系统以及牛津 Oxford Link ISIS 能谱仪) 观察.

## 2 结果及讨论

### 2.1 吸附时间的影响

胶质芽孢杆菌<sup>[19]</sup>具有肥厚的荚膜,细胞壁和荚膜上的蛋白质及多糖物质中含有众多官能团,主要有羧基、羟基、氨基、磷酸基、硫酸脂基等<sup>[19-20]</sup>,这些基团在吸附重金属离子时均发挥了重要作用. 该 BF 在不同时间对 5 种重金属离子的吸附率见图 1 所示.

图 1 结果表明,该吸附剂对金属离子的吸附率在 10 min 内几乎达到平衡时吸附量的 60% 以上,60 min 内接近平衡,120 min 内对 5 种重金属离子几乎都达到吸附平衡. 在本实验浓度范围内,  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附率显著高于其他几种金属离子,在前 10 min 内,吸附率增长较快,此后升高趋势变缓. 在第 60 min 吸附率能达到 80% 以上.  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附规律与  $\text{Zn}^{2+}$  类似,而且在 60 min 后吸附率几乎不再升高.  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  两种离子在前 1 h 内吸附率有起伏变化,120 min 之后吸附率趋于稳定. 结合已有的研究报导<sup>[21]</sup>,推测该菌对重金属离子的吸附分两个阶段:一是快速吸附阶段,在吸附初期的 10 min 内完成,此时细胞表面主要通过离子交换等方式快速吸附大量的重金属离子,但在 20 min 以后开始出现部分离子的解吸,可能的原因是细菌不能在短时期内承受较大浓度的重金属离子,造成被吸附的重金属离子释放出来;二是慢速吸附阶段,细胞吸附的重金属离子缓慢增多,吸附率升高,金属离子向细胞内部扩散<sup>[17]</sup>,直至平衡. 图 1 显示该菌对不同离子吸附率升高的趋势不同,说明该菌对不同离子的吸附具有一定的选择性,120 min 以后对以上几种离子的吸附率高低大致为  $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ . 由于吸附 120 min 时,各种金属离子的吸附率均较高且达到平衡,故后续试验均选择吸附时间为 120 min.

### 2.2 吸附剂用量的影响

不同 BF 用量对 5 种单一元素的重金属吸附率见图 2.

如图 2 所示,随着吸附剂用量的增加,吸附率均有升高趋势.  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  升高趋势较大,  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  在吸附剂由 1 mL 增加到 5 mL 时吸附率升高趋势显著,之后再增加吸附剂用量,升高趋势较缓慢. 总体来说,并不是吸附剂用量越多吸附率越高,在金属离子浓度一定时, BF 剂量越多,其单位体积吸附的离子量越少. 该结果与赵

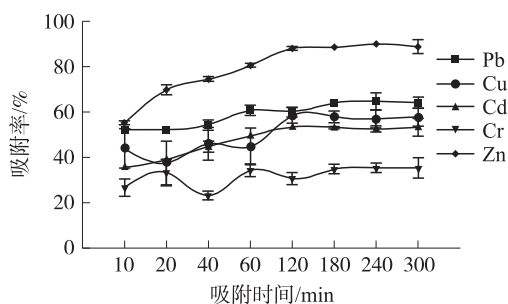


图 1 吸附时间与吸附率的影响

Fig. 1 Effect of adsorption time on adsorption rate

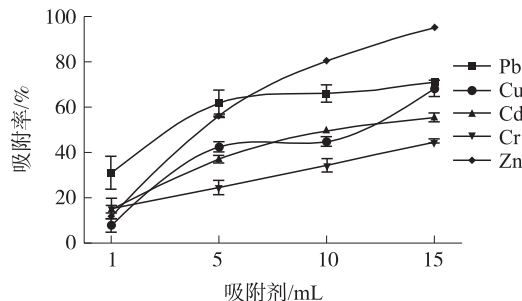


图 2 吸附剂用量对吸附率的影响

Fig. 2 Effect of adsorbent amount on adsorption rate



光等<sup>[22]</sup>报导的由产絮凝物质的放射根瘤菌(*Rhizobium radiobacter*)和球形芽孢杆菌(*Bacillus sphaericus*)复配的生物絮凝剂对重金属离子的吸附特征完全一致. 为便于比较,在后面的实验中均选择每 100 mL 溶液投加 10 mL BF 用量.

### 2.3 pH 值对 BF 吸附率的影响

相同量的 BF 在不同 pH 值条件下对 5 种重金属离子吸附率见图 3.

从图 3 看出,随着 pH 值升高,BF 对几种离子的吸附率均有不同程度的升高. 低 pH 值条件下,溶液中大量的  $H_3O^+$  与重金属离子争夺吸附位点,同时阻碍活性基团的解离,吸附率均较低;在高 pH 值条件下,重金属离子易水解并以氧化物、氢氧化物的形式存在,而 BF 的絮凝效率也能得到更好的发挥. 图 3 结果显示,该 BF 对  $Zn^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$  的吸附 pH 值范围较广,从 4 到 7 吸附率都较高; $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  在 3~6 范围内,吸附率升高缓慢,接近中性条件即 pH 6~pH 7 时,吸附率迅速升高,这可能是由于离子本身受 pH 值影响较大,pH>6 时,大量  $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  离子开始水解形成氢氧化物微沉积在细胞壁上<sup>[23]</sup>;其次,溶液中的  $H^+$  显著减少,降低了与金属离子对 BF 吸附位点的竞争,带负电荷的吸附剂与金属离子的静电作用加强<sup>[24]</sup>,故有利于 BF 对金属离子的吸附.

该 BF 对含重金属离子的溶液 pH 值有调节作用,这是由于此菌体及胞外多糖体系本身是阴离子型吸附剂,对酸性溶液中的  $H^+$  具有吸附、中和作用. 吸附剂在投加后的几分钟内就能迅速起到缓冲作用,原溶液 pH 值为 4~7 时,在吸附作用 2 h 后,测得溶液的 pH 值均达到 6~7.

### 2.4 金属离子初始浓度对 BF 吸附率的影响

初始浓度影响细菌絮凝剂对 5 种重金属离子的吸附率,结果如图 4 所示.

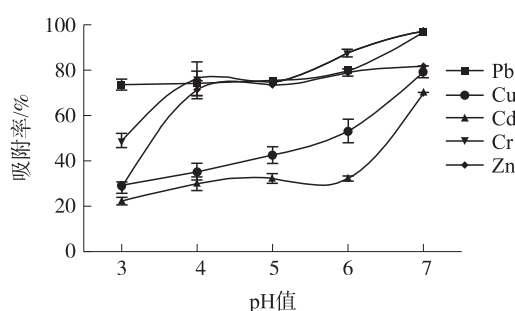
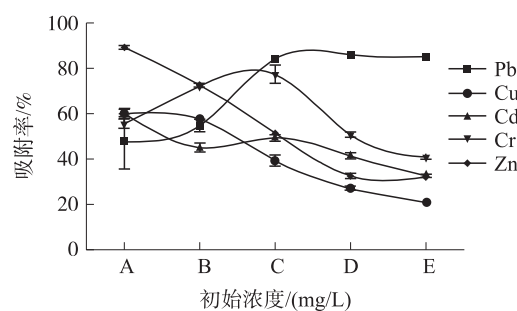


图 3 pH 值对吸附率的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption rate



A、B、C、D 和 E 分别代表表 1 中 5 种金属离子的实际浓度

图 4 初始浓度对吸附率的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration on adsorption rate

$Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  溶液中加入该 BF 后均形成稳定的胶体状,水溶液由原来的澄清透明变成乳白色粘稠浊状,生成的沉淀物不易分辨; $Cu^{2+}$  和  $Cr^{3+}$  溶液随初始离子浓度升高呈现绿色,吸附后的沉淀物也显现绿色. 观察浓度大于浓度 C (见表 1) 的  $Pb^{2+}$  废水絮凝现象,原废水溶液澄清透明,加入细菌吸附剂后有白色粉末状沉淀物生成,且浓度越高,生成的白色沉淀物越多.

BF 对  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  的吸附率均随离子浓度增加而降低, $Cr^{3+}$  在浓度 C 之前 (见表 1) 的范围内 BF 的吸附率逐渐升高,之后随初始离子浓度增加而降低,而对  $Pb^{2+}$  吸附率随初始离子浓度增加而升高并逐渐达到平衡. BF 对  $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  吸附率的降低可能是由于离子主要是靠菌体细胞以静电吸引、离子交换和表面络合等方式吸附,而细胞吸附位点有限,当达到饱和后,吸附率自然会降低<sup>[25-28]</sup>. 此外, $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$  和  $Pb^{2+}$  的水解能力依次增强<sup>[29]</sup>,在细菌吸附剂的缓冲作用下,溶液 pH 值趋于中性,这更有利于  $Cr^{3+}$  和  $Pb^{2+}$  的水解,形成氢氧化物颗粒,从而更易被絮凝;通过微沉积作用聚集在细胞表面也可能是原因之一,如  $Cr^{3+}$  比其他离子价态高,与菌体表面的负电荷基团更容易结合,结合能力更强,故在一定初始浓度范围内吸附率呈升高趋势,在吸附达到饱和后,吸附率随浓度升高而下降. 而  $Pb^{2+}$  原子量大,且易水解,故更容易被去除. 另外,絮凝过程中生成一些细小的粉末状沉淀物,由于其疏松粒小,体表面积大,可能也对溶液中重金属离子的吸附作用造成影响.

图 5 表示细菌吸附铅离子后 TEM 照片及能谱图,显示菌体细胞和胞外多糖物质吸附了  $Pb^{2+}$  并呈现黑色 (注:因细菌培养基中加入玻璃粉,因此会有 Si 元素出现).

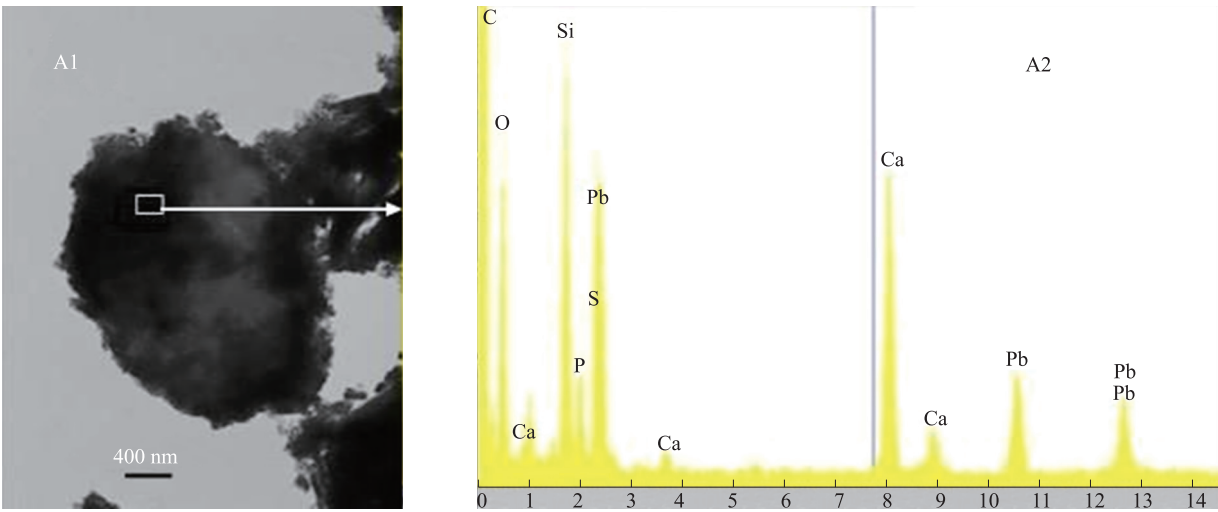


图5 K02 菌株吸附铅离子 TEM 照片及能谱图

Fig. 5 TEM photo and energy spectra for K02 strain adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$

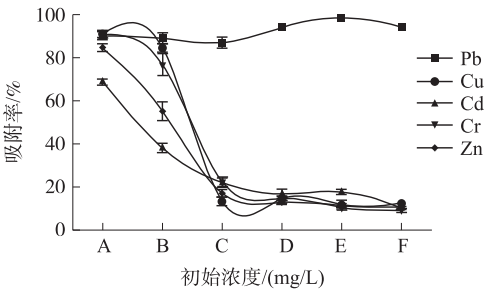
2.5 BF 对混合重金属离子的选择性吸附

相同的 BF 用量对不同初始浓度的 5 种金属离子混合溶液的吸附实验结果如图 6 所示。

在混合离子溶液中,BF 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附性明显高于其他几种离子,能达到 90% 以上. 其他几种离子吸附性相差不大,在低浓度时吸附率较高,在较高浓度时吸附率降低. 在各种离子浓度都大于 C 浓度(见表 1)的情况下,BF 对  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附率均在 20% 左右,远低于对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附率,且均低于单一元素存在时的吸附率,显然这与几种离子之间的竞争性吸附作用有关。

细菌吸附混合离子 TEM 照片及能谱图见图 7. 从图 7(B1)中可以看出菌体细胞表面覆盖重金属离子后呈黑色,能谱图(B2)则显示该菌体已吸附了混合的 5 种金属离子。

同一种生物对不同的金属离子有不同的亲和性,即显示出一定的选择性. 该菌吸附混合重金属离子



A、B、C、D、E 和 F 分别代表表 2 中 5 种金属离子的不同浓度

图 6 K02 菌株对混合重金属离子的选择性吸附

Fig. 6 Selective adsorption of mixed heavy metal ions by K02 strain

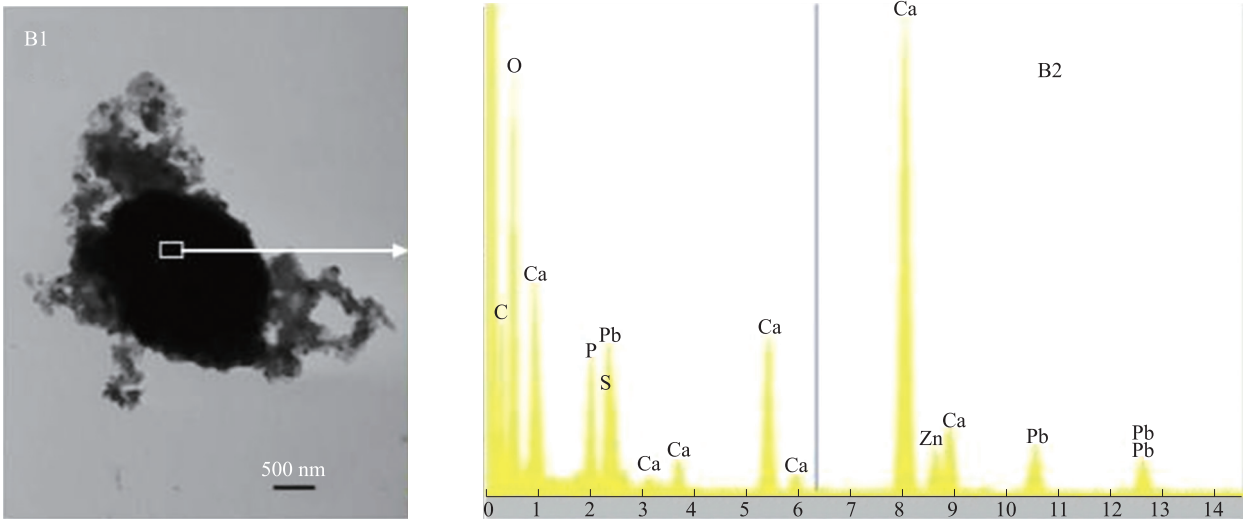


图 7 K02 菌株吸附铅离子和混合离子 TEM 照片及能谱图

Fig. 7 TEM photos and spectra for K02 strain adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and mixed ion

时,对  $\text{Pb}^{2+}$  具有明显的选择性,可能是由于  $\text{Pb}^{2+}$  半径(0.132)较其他离子大,且电负性(2.33)明显大于其他离子.当离子半径较大时,该离子更容易与吸附剂表面接触,增大了其吸附几率,与吸附剂中的官能团形成化学键时对成键电子的吸引力更强,键更稳定,一旦被吸附就不易脱附,这应该是该 BF 对吸附  $\text{Pb}^{2+}$  具有较好选择性的原因<sup>[30]</sup>.Lian 等<sup>[25]</sup>和 Sarret 等<sup>[31]</sup>发现,细胞对  $\text{Pb}^{2+}$  离子的吸附,在较低的吸附量时( $5.6\times 10^{-3}$  mmol/g),首先与羧基发生络合,形成 $-(\text{COO})_n\text{-Pb}$ 络合物,然后再形成 $-(\text{PO}_4)_n\text{-Pb}$ 络合物,这与本实验中细菌吸附  $\text{Pb}^{2+}$  离子后的分析结果吻合,铅离子在细菌表面沉积后经 XRF 分析,主要无机成分为含铅的磷酸盐,如  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 、 $\text{Pb}_9(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  等,这些络合物在菌体表面沉积,聚集形成颗粒状.目前相关的研究,如魏淑梅等<sup>[32]</sup>利用多粘类芽胞杆菌(*Paenibacillus polymyxa*)制备絮凝剂用于  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附,谢玉清等<sup>[33]</sup>利用土地类芽孢杆菌(*P.terrae*)产絮凝剂用于  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附,刘永强等<sup>[34]</sup>利用活性污泥中提取的絮凝剂用于对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附等,但这些文献报道均未涉及同时对多种重金属离子的吸附研究.

2.6 混合离子的解吸

草酸、草酸铵、EDTA-2Na 和硝酸钠对已经吸附的重金属离子解吸结果如表 3 所示.

表 3 4 种 BF 对混合重金属离子的解吸率  
Table 3 Desorption rates of 4 kinds of BF for mixed heavy metal ions

解吸剂	重金属离子				
	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$
草酸	3.362	19.882	22.958	42.238	24.965
草酸铵	11.457	14.045	18.680	37.499	18.997
EDTA-2Na	64.266	17.434	15.822	24.918	17.141
硝酸钠	/	17.549	17.252	23.351	9.385

注:/表示低于检测限,未测出.

由表 3 中可以看出,EDTA-2Na 解吸剂对  $\text{Pb}^{2+}$  解吸效果最好,能达到 64.266%,而草酸对其他 4 种离子解吸效果相对较高,其中最高对  $\text{Cu}^{2+}$  能达到 42.238%,最低对  $\text{Zn}^{2+}$  也能达到 19.882%.但总体来说,使用这几种解析剂并不能使被 BF 吸附后的重金属离子完全解析,而解析率普遍偏低的结果恰好说明该菌制作的絮凝剂有很好的吸附表现,要从吸附后的微生物絮凝剂中尽可能多地回收重金属离子还有待探寻其他的解析剂和解析条件.

3 结语

胶质芽孢杆菌 K02 菌株制得的 BF 对重金属  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  具有吸附性.在对单个金属离子单一影响因素的试验中,吸附作用一般在 10 min 内就能达到平衡时吸附量的 60%,120 min 内基本达到吸附平衡;对 5 种金属离子吸附率随吸附剂用量的增加而呈现不同程度的升高趋势;pH 值和初始离子浓度均是影响细菌吸附的重要因素;在对 5 种混合重金属溶液的吸附中,该菌对  $\text{Pb}^{2+}$  显示出较强的选择性.

对于混合重金属溶液的解吸试验,草酸对 5 种金属离子均具有较高的解吸率,其中对  $\text{Cu}^{2+}$  的解吸率最高;EDTA-2Na 则显示出很强的解吸  $\text{Pb}^{2+}$  的作用.本研究结果为胶质芽孢杆菌在处理重金属污染废水中的实际应用提供了基础资料.

[参考文献]

[1] 王涛,李鑫钢,杜启云.含重金属离子废水处理技术的研究进展[J].化工环保,2008,28(4):323-326.  
[2] 郭冀峰,逯延军.含重金属离子废水处理进展[J].有色金属加工,2006,35(4):48-51.  
[3] LIN C,WU Y,LU W,et al.Water chemistry and ecotoxicity of an acid mine drainage-affected stream in subtropical China during a major flood event[J].Journal of hazardous material,2007,142(1):199-207.  
[4] 马守臣,马守田,李春喜,等.矿井废水灌溉对小麦生理特性及重金属积累的影响[J].应用生态学报,2013,24(11):3 243-3 248.  
[5] 周益奇,刘云霞,傅慧敏.中水浇灌对土壤重金属污染的影响[J].环境科学,2016,37(1):288-292.

- [6] 张小敏,张秀英,江洪,等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. 环境科学,2014,35(2):692-703.
- [7] 邹嫣,司友斌,陈艳,等. *Geobacter sulfurreducens* 对汞的甲基化及其影响因素研究[J]. 环境科学,2012,33(9):3 247-3 252.
- [8] 张传雷,孙南南,沈树宝,等. 重金属废水处理技术和资源化概述[J]. 现代化工,2014,34(4):38-41.
- [9] 李阳,杨高英,雷兆武. 重金属废水处理与资源化利用现状[J]. 电力环境保护,2009,25(4):50-51.
- [10] 马前,张小龙. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展[J]. 环境工程学报,2007,1(7):10-14.
- [11] 孙建民,于丽清,孙汉文. 重金属废水处理技术进展[J]. 河北大学学报(自然科学版),2004,24(4):438-443.
- [12] 王建龙,陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报,2010,30(4):673-701.
- [13] 王亚雄,郭瑾珑,刘瑞霞. 微生物吸附剂对重金属的吸附特性[J]. 环境科学,2001,22(6):72-72.
- [14] 张晓辉,李双石,杨国伟,等. 产絮凝剂微生物的制备及其絮凝成分分析[J]. 安全与环境工程,2008,15(4):39-42.
- [15] 吴涓,李清彪. 黄孢原毛平革菌吸附铅离子机理的研究[J]. 环境科学学报,2001,21(3):291-295.
- [16] 陈素华,孙铁珩,吴国平,等. 微生物与重金属间的相互作用及其应用研究[J]. 应用生态学报,2002,13(2):239-242.
- [17] EHLERS G A C,TURNER S J. Evaluation of extra cellular biopolymer and it's impact on bioflocculation inactivated sludge bioreactors[J]. Water science and technology,2011,63(4):689-694.
- [18] BAYRAMOGLU G,BEKTAS S,ARICA M Y. Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*[J]. Journal of hazardous materials,2003,101(3):285-330.
- [19] 凌云,肖智杰,连宾. 胶质芽孢杆菌荚膜染色方法比较与改进[J]. 南京师大学报(自然科学版),2007,30(4):84-88.
- [20] MO B B,LIAN B. Hg(II) Adsorption by *Bacillus mucilaginosus*:mechanism and equilibrium parameters[J]. World journal of microbiology and biotechnology,2011,27(2):1 063-1 070.
- [21] 刘刚,李清彪. 重金属生物吸附的基础和过程研究[J]. 水处理技术,2002,28(1):17-21.
- [22] 赵光,郑盼,马放,等. 沼液微生物絮凝剂重金属吸附特性的研究[J]. 中国沼气,2016,34(5):17-21.
- [23] 刘瑞霞,潘建华,汤鸿霄,等.  $\text{Cu}(\text{II})$  离子在 *Micrococcus luteus* 细菌上的吸附机理[J]. 环境化学,2002,21(1):50-55.
- [24] 曹明莉,盛智博,张会霞. 溶液 pH 值对石墨烯及其复合材料吸附重金属离子的影响[J]. 功能材料,2016,47(9):9 051-9 056.
- [25] LIAN B,CHEN Y,ZHAO J,et al. Microbial flocculation by silicate bacterium *Bacillus mucilaginosus*:applications and mechanisms[J]. Bioresource technology,2008,99(11):4 825-4 831.
- [26] 刘瑞霞,汤鸿霄,劳伟雄. 重金属的生物吸附机理及吸附平衡模式研究[J]. 化学进展,2002,14(2):87-92.
- [27] ARUNAKUMARA,ZHANG X C. Heavy metal bioaccumulation and toxicity with special reference to microalgae[J]. Journal of ocean university of China,2008,7(1):60-64.
- [28] 王竞,陶颖,周集体. 细菌胞外高聚物对水中六价铬的生物吸附特性[J]. 水处理技术,2001,3(27):145-147.
- [29] 刘国臣. 金属离子水解常数与价电子平均结合能的关系[J]. 哈尔滨学院学报,2002,23(8):40-41.
- [30] 朱一民,魏德洲. *Mycobacterium phlei* 菌对重金属  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的吸附规律[J]. 东北大学学报(自然科学版),2003,24(1):91-93.
- [31] SARRET G,VANGRONSVELD J,MANCEAU A. Accumulation forms of Zn and Pb in *Phaseolus vulgaris* in the presence and absence of EDTA[J]. Environmental sciences,2001,35(13):2 854-2 859.
- [32] 魏淑梅,杨朝晖,汪理科,等. 微生物絮凝剂去除废水中  $\text{Cd}(\text{II})$  的 CCD 优化及絮凝机制[J]. 中国沼气,2016,34(5):17-21.
- [33] 谢玉清,茆军,顾美英,等. 一株产絮凝剂的类芽孢杆菌新种及絮凝特性研究[J]. 环境科学与技术,2014,37(4):7-10.
- [34] LIU Y Q,LIU Y,TAY J H. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules[J]. Appl Microbiol Biotechnol,2004,65(2):143-148.

[责任编辑:黄 敏]