

微生物吸附低温水体中 Cr(VI) 及 Cd(II) 离子研究

张玉玲, 张兰英, 王显胜, 杜连柱, 孙立波, 杨雪梅

(吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130026)

摘要 利用从活性污泥中分离、纯化、筛选得到的霉菌, 进行吸附水体中 Cr(VI) 及 Cd(II) 离子研究。结果表明: 在 Cr(VI) 及 Cd(II) 质量浓度分别为 300 mg/L 时, 菌种生长良好。吸附水体中 Cr(VI) 及 Cd(II) 的最佳条件: pH 值 5.0, 时间 1h, 温度 10℃。吸附规律符合 Langmuir 等温吸附模型, 由回归方程得到 Cr(VI) 的表观最大吸附量为 14 mg/g; Cd(II) 的表观最大吸附量为 52 mg/g。对菌种吸附低温水体中两种重金属离子时 pH 值变化影响及其吸附动力学进行了研究。证明该菌可以有效地去除低温水体中 Cr(VI) 及 Cd(II) 离子。

关键词 霉菌; 吸附; Cr(VI) 及 Cd(II) 离子

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2005)04-0018-04

Adsorption of Cr (VI) and Cd (II) ions in low temperature waters on microorganisms

ZHANG Yu-ling, ZHANG Lan-ying, WANG Xian-sheng, DU Lian-zhu, SUN Li-bo, YANG Xue-mei

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract The fungus strain separated, sublimated and screened from activated sludge was used to adsorb Cr(VI) and Cd(II) in water. Results suggest that the strain grows well when the concentration of Cr(VI) and Cd(II) reaches 300mg/L. Under the optimal adsorption condition of pH value = 5.0, time = 1h, and temperature = 10℃, the adsorption conditions accord with the Langmuir isothermal adsorption model. Based on regression equations, the apparent maximum adsorptions of Cr(VI) and Cd(II) are 14mg/g and 52mg/g respectively. Study was carried out on the influence of various pH value on the adsorption of two kinds of heavy metals and on the adsorption kinetics. It is concluded that Cr(VI) and Cd(II) ions in low temperature waters could be removed effectively by this fungus strain.

Key words fungus; adsorption; Cr(VI) and Cd(II) ions

随着电镀、制革、防腐、燃料等工业的发展, 寻找有效治理重金属废水方法已成为环保领域十分迫切的任务。由于生物吸附法具有原材料来源广、品种多、吸附效果好等优点, 引起环境工作者的广泛关注。但不同微生物对重金属吸附容量是不同的^[1,2]。本文采用从活性污泥中分离、纯化、筛选的霉菌, 进行吸附水体中对人类危害较大的 Cr(VI) 及 Cd(II) 离子研究, 结果比较满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备及试剂

电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司

7500a 型), 铬、镉溶液(国家标准物质中心), 营养肉汁琼脂, 菌种染色常用试剂等。

1.2 吸附菌种的筛选试验

菌种来源: 采自长春市一汽污水厂活性污泥。
筛选培养基: 牛肉膏蛋白胨培养基。

筛选方法: 将一定浓度的 Cr(VI) 及 Cd(II) 离子溶液取 50 mL 放入 250 mL 三角瓶中, 加入 40 mg 菌体, 盖好棉纱布, 用空白溶液作对照, 在 28℃ 培养箱中静置 30 min。

1.3 吸附菌种的驯化实验

温度为 28℃ 时, 在固体培养基中加入一定量等

基金项目: 国家科技攻关计划子专题资助项目(2003BA614A-10-01), 吉林大学创新基金资助项目(41907020045)

作者简介: 张玉玲(1973—), 女, 蒙古族, 内蒙古通辽人, 博士研究生, 研究方向为环境污染与生物修复技术研究. E-mail: zhangyuling999@

浓度的 Cr(VI)、Cd(II) 溶液,使培养基中 Cr(VI)、Cd(II) 质量浓度分别为 20 mg/L,对有效吸附菌种进行驯化,并逐步加大溶液中重金属离子的质量浓度至 200 mg/L、260 mg/L、320 mg/L,观察菌种生长情况,记录菌种的最高耐受浓度及菌株的形态特征。

1.4 菌体的培养及化学处理

将驯化后的菌种接种到牛肉膏蛋白胨液体培养基中,在 28℃、140 r/min 的振荡器上培养 3d,然后在 2000 r/min 的离心机上离心 30 min,弃去培养液,用无菌水洗洗涤菌团,离心 30 min,弃去液体,再重复 1 次洗涤、离心。分别采用 0.1 mol/L NaOH、0.1 mol/L HCl 以及蒸馏水作为菌体的预处理药剂,考察菌体预处理后对两种重金属离子的吸附去除影响。

1.5 吸附实验

采用经过 0.1 mol/L 浓度的氢氧化钠浸泡的菌体,置于 50 mL 含 10 mg/L Cr(VI)、10 mg/L Cd(II) 溶液的三角瓶中,进行 4 因素(pH 值、时间、菌量、温度)水平 $L_9(3^4)$ 正交实验。

1.6 不同浓度 Cr(VI)、Cd(II) 共存离子对 ZYL 菌体吸附的影响

取 50 mL 不同浓度的 Cr(VI)、Cd(II) 离子溶液于 250 mL 三角瓶中,在 pH 值为 5,温度为 30℃,振荡器转速为 140 r/min 的条件下加入 40 mg 菌体,静置 30 min。取样离心(2000 r/min,15 min)移取一定上清液,取原液 9.50 mL,再加入 0.5 mL 浓盐酸,测定反应前后金属离子的浓度。

1.7 pH 值影响实验

取含一定浓度 Cr(VI)、Cd(II) 的混合溶液 50 mL,在一定温度及 140 r/min 的条件下加入一定量的菌体,静置 30 min。

1.8 吸附动力学实验

取一定体积分别含 Cr(VI)、Cd(II) 离子的溶液于大烧杯中,用稀 NaOH 和 HNO₃ 溶液调节 pH 值为 5.0,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,菌体质量浓度 1 g/L,初始 Cr(VI)、Cd(II) 质量浓度皆为 50 mg/L。每隔一定时间取 3 mL 悬浮液,离心分离,测定各离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 菌种的筛选

当空白溶液的 Cr(VI)、Cd(II) 质量浓度分别为 3.378 mg/L、4.351 mg/L 时,结果如图 1 所示。从活性污泥中筛选出一株有效吸附菌种,命名为 ZYL 霉菌。

由图 1 可知,ZYL 菌株吸附溶液中 Cd(II)、Cr(VI) 效果较好,吸附量为 [7.878 mg Cd(II) +

1.4975 mg Cr(VI)]/g 菌体,为了取得良好的吸附效果,对 ZYL 菌进行驯化。

2.2 菌种耐重金属毒性实验

微生物能吸收和转化重金属及其化合物。但当环境中重金属的浓度增加到一定程度时,它们就会抑制微生物的生长代谢作用甚至引起死亡。某些非生物学意义的重金属(如 Cr(VI)、Cd(II) 等)在低浓度时就有较大的毒性。因此,将微生物投加到重金属离子溶液中进行驯化,提高了它的耐毒能力,也为高浓度重金属离子条件下的吸附提供条件。由图 2 可知,ZYL 菌在驯化 15 d,Cr(VI)、Cd(II) 质量浓度分别为 300 mg/L 时,生长良好,而继续增加重金属离子浓度时,菌种不再生长。

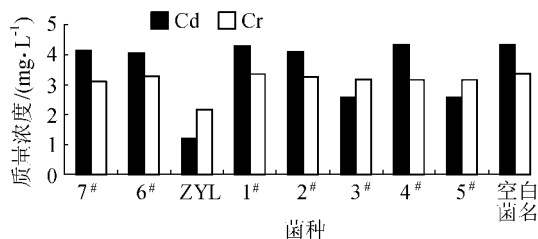


图 1 pH 值为 5.0 时各菌种的吸附情况

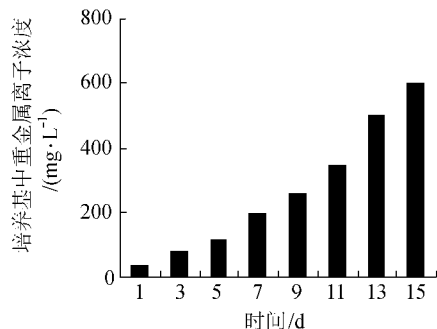


图 2 ZYL 霉菌在含有不同浓度重金属离子的固体培养基中的驯化结果

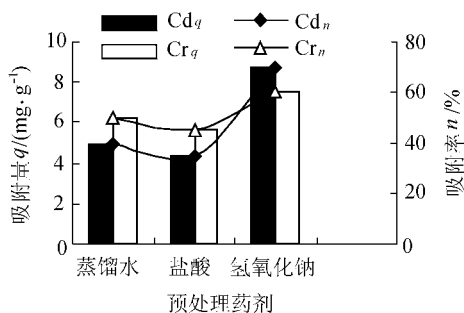


图 3 ZYL 菌体预处理对重金属吸附去除的影响

2.3 菌体化学处理对重金属吸附去除的影响

对微生物进行预处理对于吸附去除重金属离子有着重要的影响。从图 3 可知,使用 0.1 mol NaOH 对 3 种菌体进行浸泡后,能够显著提高其对重金属的吸附效果;采用 0.1 mol/L HCl 和蒸馏水浸泡均明显降低了其对重金属的吸附率和吸附量。这是因为碱处理最主要的作用在于吸附位点的去质子化,增

加金属离子的适宜吸附位点。

2.4 ZYL 菌吸附条件实验

取含有 Cr(VI)、Cd(II) 两种重金属离子 50 mL 溶液于三角瓶中, 测试结果如表 1 所示。测试空白溶液 Cr(VI)、Cd(II) 质量浓度分别为 9.505 mg/L、12.01 mg/L。

表 1 ZYL 菌吸附 Cr(VI)、Cd(II) 实验结果

序号	pH 值	时间 /min	温度 /°C	菌量 /mg	$\rho(\text{Cr}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cd}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1	3	0.5	10	20	0.961	0.050
2	3	1	20	40	2.295	0.038
3	3	2	30	60	2.772	0.060
4	4	0.5	20	60	1.366	3.062
5	4	1	30	20	0.498	1.010
6	4	2	10	40	1.241	0.440
7	5	0.5	30	40	1.539	2.903
8	5	1	10	60	3.673	10.240
9	5	2	20	20	1.238	0.320

一般情况下, 影响微生物吸附水体中重金属的主要因素是溶液的酸碱度、温度、微生物量等, 此外还有重金属离子的初始浓度、时间、振荡频率等, 本文主要选取溶液的酸碱度、时间、温度、菌种投加量 4 种因素。评价的标准值吸附量加和值最大, 相对应因素的水平为最佳条件。由实验可知, ZYL 菌对 Cr(VI)、Cd(II) 吸附最佳条件是: pH 值 5.0, 时间 1h, 温度 10°C、60mg 菌体。在此条件下, Cr(VI)、Cd(II) 吸附量为 $[8.533 \text{ Cd(II)} + 3.061 \text{ Cr(VI)}] \text{ } \mu\text{g/g}$ 。

进行 4 种因素 (pH 值、时间、温度、菌量) 3 水平 $L_9(3^4)$ 正交试验, 级差值越大, 该因素的影响越大。从实验可知, 4 种因素对 ZYL 菌吸附 Cr(VI)、Cd(II) 效果影响大小顺序依次为 pH 值 > 菌量 > 时间 > 温度。pH 值是被认为生物吸附的最重要影响因素, 它影响微生物的生长、金属溶液的化学性质、生物质基团的活性和金属离子的竞争^[4]。pH 值低时, 细胞壁的连接基团会被水合氢离子所占据, 由于斥力作用而阻碍金属离子对细胞的靠近。pH 值越低, 阻力越大。当溶液中 H^+ 浓度减小时, 会暴露出更多的吸附点位, 则有利于金属离子的接近并吸附在细胞表面上。在金属离子浓度一定的条件下, 随着菌量的增加, 对金属离子的吸附量也增大, 但金属离子充分占据了细胞点位后, 吸附达到平衡, 菌量将不再影响金属离子吸附效果。Gadd 等^[5] 研究显示菌量增加, 干扰微生物吸附金属离子。吸附时间是影响吸附的原因, 在一定时间内吸附可达到平衡。吸附平衡后, 就不再影响吸附。吸附温度主要是通过影响菌体的生理代谢活动、基因吸附热动力和吸附热容等, 进而影响吸附效果。由于本试验中采用的是经过碱处理的菌体, 其对金属离子的吸附主要依靠表面吸附, 温度对它的吸附性能影响不大。

2.5 ZYL 菌对不同浓度 Cr(VI)、Cd(II) 共存离子的吸附实验

取不同 Cr(VI)、Cd(II) 浓度的混合溶液 50 mL。在 pH 值 5.0, 时间 1h, 温度 10°C, 菌量 40 mg 时, 吸附实验结果如图 4 所示。从图 4 可知, 随两种重金属离子平衡浓度 c 增加, 吸附量 q 增加。

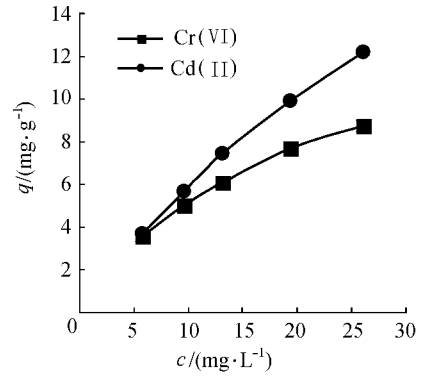


图 4 吸附量与平衡浓度的关系

作吸附量 q 和平衡浓度 c 的双倒数图, 如图 5 所示, 结果显示其线性关系良好。在所实验的浓度范围内基本符合经典 Langmuir 等温吸附模型, 其中: Cd(II): $1/q = 2.0234(1/c) + 0.019$, $R^2 = 0.9949$; Cr(VI): $1/q = 1.2174(1/c) + 0.07$, $R^2 = 0.998$; 霉菌吸附两种重金属离子最大量为 $q_{\text{max}} = [\text{Cr(VI)}]14 \text{ mg} + \text{Cd(II)}52 \text{ mg} \text{ } \mu\text{g/g}$ 。

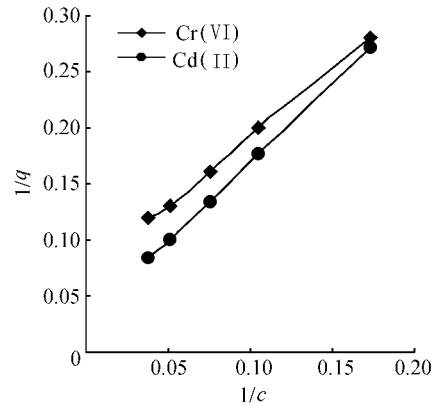


图 5 吸附量与平衡浓度的双倒数图

2.6 pH 值影响实验

从正交实验知道, 吸附 pH 值对微生物吸附重金属有着显著的影响。pH 值与菌体吸附去除 Cr(VI)、Cd(II) 的关系和图 6 所示。由图 6 可知: ZYL 菌吸附去除重金属 Cr(VI)、Cd(II) 的最佳 pH 值均为 5.0, 吸附 pH 值从 5.0 降低到 4.5 时, 重金属的吸附率和吸附容量急剧下降, 而 pH 值提高到 5.0 以后, 吸附率和吸附容量均逐渐下降。

在水溶液中, Cr(VI) 能以不同的形态存在, 各种形态所占的比例取决于 pH 值。Cr(VI) 的主要存在形态为 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} , pH 值 < 4 时 HCrO_4^- 为主要

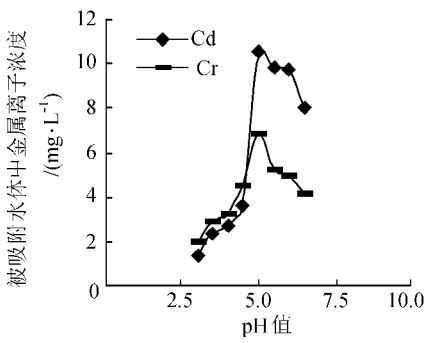


图6 不同 pH 值对菌体吸附效果影响

形态, pH 值 > 7 时 CrO_4^{2-} 为主要形态。实验结果显示 pH 值为 5.5 时吸附效果较好, 表明 Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 形式被 ZYL 菌吸附^[6]。

2.7 吸附动力学实验

由图 7 可知, 两种重金属离子在菌体上的吸附时间趋势有很大相似性。在开始接触时, 吸附速度很快, 在 5 min 内, 吸附量可达到总吸附量的 75%, 在后来的 30 min 内, 其吸附速度逐渐降低, 50 min 之后, 溶液中仍有 Cr(VI) 、 Cd(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。

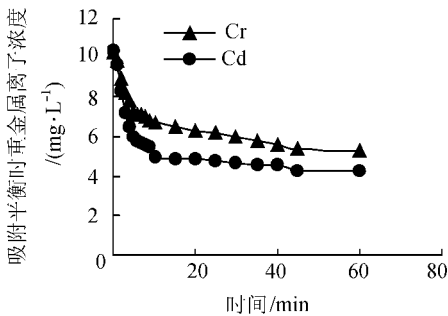


图7 溶液中重金属离子浓度随时间变化曲线

3 结论

ZYL 霉菌耐 Cr(VI) 、 Cd(II) 毒性显著。菌体经过浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 预处理后, 吸附水中 Cr(VI) 、 Cd(II) 的最佳条件是 pH 值 5.0, 时间 1h, 温度 10℃。在最佳条件下, 菌种的最大吸附量: Cr(VI) 为 14 mg/g, Cd(II) 为 52 mg/g。以上结论表明 ZYL 霉菌可用于低温水体中 Cr(VI) 、 Cd(II) 离子的去除。

参考文献:

- [1] 张洪玲, 吴海锁, 王连军. 生物吸附重金属的研究进展 [J]. 污染防治技术, 2003, 16(4): 53 ~ 56.
- [2] DRAKEL R, RAYSON G D. Plant-derived materials for metal ion - selective binding and preconcentration [J]. Anal Chem, 1996, 68(1): 22 ~ 27.
- [3] 诸葛健, 王正祥. 工业微生物实验技术手册 [M]. 北京: 中

国轻工业出版社, 1994. 6.

- [4] Ramelow G J, Falick D, Zhao Y. Factors affecting the uptake of aqueous metal ions by dried seaweed biomass [J]. Microbios, 1992, 72: 81 ~ 93.
- [5] Gaad G M, Griffiths A J. Microorganisms and heavy metal toxicity [J]. Microbial ecology, 1978, 4: 303 ~ 317.
- [6] Thaksh M N. A comparative Study of Various Biosorbents for Removal of Chromium (VI) from Industrial Waste Waters [J]. Process Biochemistry, 1994, 29: 1 ~ 5.

(收稿日期 2004-11-03 编辑: 傅伟群)

(上接第 17 页) 年初各取水户报用水计划, 下达用水指标, 按季进行考核, 对超计划用水部分按规定累进征收水资源费。

f. 实行取水许可证的年度审验, 根据地下水动态的变化情况和工农业发展需要, 调整部分用水户的取水量。

4.4 尽快制定水源地水资源保护规划

尽快制定水源地水资源保护规划, 划定水源地的重点保护区。保护区内的工业、农业要贯彻节水优先、治污为本的原则。农业要积极调整作物种植结构, 限制种植高耗水作物, 大力发展节水灌溉。严格控制兴建耗水量大和污染严重的工业项目。

4.5 加快实现可持续发展的步伐

改变当地农牧民能源结构, 推广生活用电和太阳能, 减少对林草资源的破坏。根据水源地汇流区土地、草场承载能力, 合理控制人口增长, 努力提高人口素质, 将政策扶贫与科技扶贫结合起来, 将保护生态环境与脱贫致富有机结合起来, 加快水源地汇流区实现可持续发展的步伐。

4.6 对水源地取水项目进行水资源论证评估

水利部和国家计委联合颁布的《建设项目水资源论证管理办法》已于 2002 年 5 月 1 日正式实施, 标志着我国水资源论证制度的建立。今后要严格水源地取水项目的水资源论证工作, 跨流域引水要以满足和保证水源地供水范围内工业、生活饮用水和生态用水为前提。

参考文献:

- [1] 李万寿. 湟水流域水资源可持续开发利用与保护对策 [J]. 水文水资源, 2000, 21(4): 25 ~ 27.
- [2] 青海省水利志编委会. 青海河流 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1995. 145 ~ 146.
- [3] 黄河水利委员会. 黄河流域及西北内陆河水功能区划 [M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2001. 54 ~ 58.
- [4] 李万寿. 水源地管理和保护必须加强 [N]. 青海日报, 1999-12-15(4).

(收稿日期 2004-04-16 编辑: 傅伟群)