

# 非活性红色链霉菌吸附废水中 $Pb^{2+}$ 机理分析

邱廷省<sup>1,2</sup>, 王俊峰<sup>1</sup>, 刘 涛<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学环境与建筑工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要** 采用吸附等温方程、扫描电镜以及红外光谱仪等测试分析方法对红色链霉菌废菌体吸附废水中  $Pb^{2+}$  的机理进行分析和探讨。结果表明, 强碱的处理可以明显提高废菌体的吸附性能; 红色链霉菌细胞壁上的  $-COO-$ 、 $C-H$  和  $O-H$  可能是吸附铅离子的主要基团; 红色链霉菌吸附  $Pb^{2+}$  的过程可能是一个以表面络合反应为主的物理化学吸附过程。

**关键词** 红色链霉菌; 吸附机理; 废水;  $Pb^{2+}$

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)06-0057-04

## Study on principle of $Pb^{2+}$ adsorption by non-active *Streptomyces ruber* in wastewater

QIU Ting-sheng<sup>1,2</sup>, WANG Jun-feng<sup>1</sup>, LIU Tao<sup>1</sup>

(1. School of Environmental & Architectural Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. School of Civil & Environmental Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract** The principle of  $Pb^{2+}$  adsorption by *Streptomyces ruber* in wastewater were analyzed and discussed through the methods of isotherms models, electron micrographs and IR spectroscopy. The results of experiments show that the lavation of sodium hydroxide could improve the adsorption capacity effectively, and that  $-COO-$ ,  $C-H$  and  $O-H$  on cell wall of *Streptomyces ruber* may act as the main groups adsorbing  $Pb^{2+}$ . The process of  $Pb^{2+}$  adsorption by *Streptomyces ruber* may be a collaborative chemical and physical process which is mainly based on surface complexation reaction.

**Key words** *Streptomyces ruber*; adsorption principle; wastewater;  $Pb^{2+}$

真菌对重金属的吸附研究源于大规模的化学或制药发酵工业中重金属离子对真菌代谢活性的影响。重金属的禁阻性和对活性细胞的毒性作用引起了人们的广泛关注, 大量的研究得出结论: 真菌对重金属有较高的耐受力, 而且还有积聚作用, 从而为重金属的生物吸附打开了新的领域。不少研究表明, 真菌对重金属的吸附由两个过程组成。首先是重金属在细胞表面的吸附, 即细胞外聚物、细胞壁上官能团与重金属离子的结合。其特点是快速、可逆, 但不依赖于能量代谢, 因此又称为被动吸附。接着细胞表面吸附的重金属离子与细胞表面的某些酶(如透膜酶、水解酶等)相结合而转移到细胞内部, 其特点是速度慢、不可逆, 与细胞代谢有关, 因此又称为主动吸附。非活性的真菌主要依靠表面吸附, 而活性

真菌既有表面吸附又有主动吸附, 吸附的机理往往因菌种、重金属离子的不同而不同。红色链霉菌属于真菌的一种, 笔者对其吸附废水中  $Pb^{2+}$  的试验表明, 该废菌体对废水中  $Pb^{2+}$  具有很好的吸附作用。为了弄清其吸附  $Pb^{2+}$  的规律, 进一步提高吸附效果, 优化工艺参数, 本文采用吸附等温方程、扫描电镜以及红外光谱仪等测试分析方法, 对红色链霉菌废菌体吸附废水中  $Pb^{2+}$  的机理进行了分析和探讨。

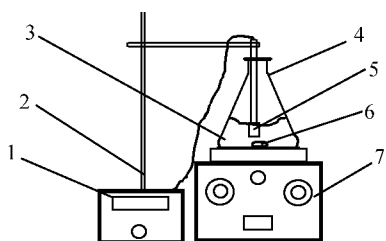
### 1 试样、药剂及仪器设备

红色链霉菌废菌体取自赣州某药业有限公司, 所取的菌丝体取来后放置于烘箱中  $60 \sim 70^\circ C$  烘干, 然后研磨为  $30 \sim 50$  目的颗粒备用。试验中使用的主要试剂氢氧化钠、丙酮、硝酸、浓氨水等均为分析

纯。所使用的主要的仪器设备为 AVATAR360SPIR 红外光谱仪(美国 NICOLET 公司制造)、XL-30 型扫描电镜(荷兰飞利浦公司制造)、AA-60 型火焰原子吸收分光光度计(日本日立公司制造)、电热可调温水浴锅、PHS-3C 型精密酸度计、800-80 型离心沉淀机、HJ-6 多头磁力搅拌器、光电分析天平等。

## 2 研究方法

吸附试验在如图 1 所示的装置中进行。试验中根据铅离子的初始浓度,用分析天平准确称取一定量制备好的红色链霉菌废菌体与含铅离子溶液一起放入锥形瓶中,放置于多头磁力搅拌器上搅拌,吸附平衡后,取一定量的溶液进行离心分离,然后取上清液用原子吸收分光光度计测上清液中铅的含量,计算出吸附量。在吸附实验过程中,每隔一段时间,用适当浓度的氨水和适当浓度的硝酸调节溶液的 pH 值,使其恒定在实验所需值。



1—pH 值测试仪 2—支架 3—混合液 4—100 mL 锥形瓶;  
5—测试电极 6—搅拌转子 7—磁力搅拌器

图 1 吸附装置

## 3 结果及分析

### 3.1 试验结果

在 pH 值为 3.5, 温度 25℃, 吸附时间为 30 min、废菌体用量为 4 g/L 的条件下,红色链霉菌废菌体吸附模拟含  $Pb^{2+}$  废水试验结果见表 1。某矿山含  $Pb^{2+}$  废水主要成分见表 2,该废水经二次吸附处理后的试验结果见表 3。从表中可见,无论是模拟含铅废水还是矿山实际废水处理效果都是明显的,对矿山实际含铅废水中  $Pb^{2+}$  的去除率达 99.55%,完全可达标排放。

表 1 废水中  $Pb^{2+}$  质量浓度 mg/L

处理前	处理后
11.80	2.40
95.12	18.13
285.36	61.11

表 2 某矿山含铅废水主要成分

质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )				pH 值
$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	
216.80	6.86	5.27	8.89	2.8

表 3 某矿山含铅废水经二次吸附处理试验结果

成分	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%	成分	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/%
$Pb^{2+}$	0.89 < 1	99.55	$Zn^{2+}$	3.15 < 5.0	64.57
$Cu^{2+}$	—	—	pH 值	3.5	
$Cd^{2+}$	—	—			

### 3.2 吸附过程热力学分析

根据文献 [1],在吸附过程热力学分析中,主要手段是借助吸附等温方程,常用的等温方程有 Langmuir 方程和 Freundlich 方程。为了检验该吸附过程是否符合常规的吸附等温曲线,试验得出不同平衡浓度下铅离子吸附量曲线如图 2 所示。

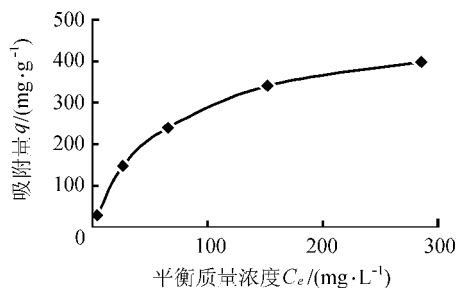


图 2 铅离子吸附量曲线

根据图 2 试验数据进行 Langmuir 等温方程拟合的结果如图 3 所示,其拟合方程式为

$$y = 0.00236 + 0.01507x \quad \gamma = 0.9986$$

其 Langmuir 等温方程式为

$$q = 6.6361C_e / (1 + 0.01507C_e) \quad \gamma = 0.9986$$

根据图 2 试验数据进行 Freundlich 等温方程拟合的结果如图 4 所示,其拟合方程式为

$$y = 2.2888 + 0.7023x \quad \gamma = 0.9819$$

其 Freundlich 等温方程式为

$$q = 9.8635C_e^{0.7023} \quad \gamma = 0.9819$$

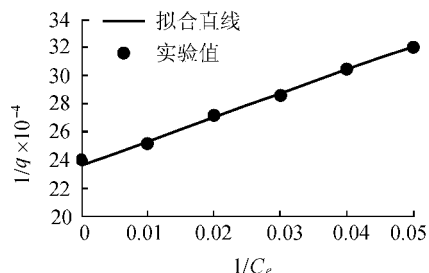


图 3 Langmuir 拟合直线

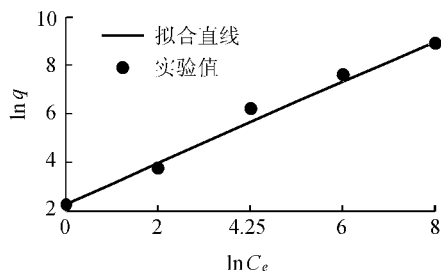


图 4 Freundlich 拟合直线

从图 3 和图 4 的实验值与计算结果比较可以发现, 不管用 Langmuir 等温方程还是 Freundlich 等温方程对吸附结果进行拟合, 均具有较好的拟合度。因此, 两者用于评价红色链霉菌废菌体对铅离子的吸附性能是合适的。

### 3.3 扫描电镜测试分析

从图 5 和图 6 中可以明显看出, 经去离子水充分洗涤后的红色链霉菌废菌体吸附前后的电镜扫描结果有很大不同。根据电镜的工作原理<sup>[2]</sup>, 重金属离子经可穿过有机分子的聚焦电子束照射后, 由原来的稳定态转变为激发态, 产生二次电子, 继而被收集极收集后, 流经电阻产生电压降, 并经放大器放大后调制同步扫描的显象管的亮度, 从而在照片上的显影为白色亮斑。图 5 中的废菌体没有吸附铅离子, 所以照片显影不出白色亮斑。而从图 6 中可以很清楚的看到有很多白色亮斑, 这是一定粒度的废菌体吸附了铅离子, 铅离子被吸附后附着在废菌体块的表面, 在电镜作用下显示白色亮斑。这说明废菌体上吸附了重金属铅离子。

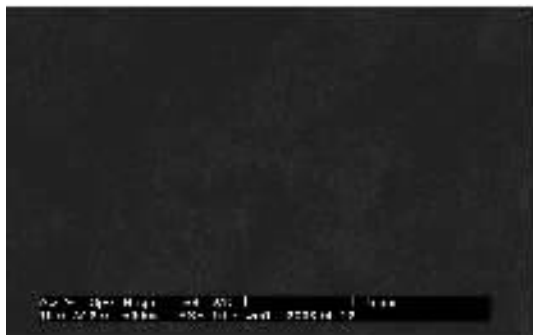


图 5 去离子水洗涤吸附前(×5000)



图 6 去离子水洗涤吸附后(×5000)

从图 7 中可以看出, 虽然未对铅离子进行吸附, 但照片中隐约有白色斑块。这是因为所用的强碱为氢氧化铍(AR 级)中的重金属杂质所致。这并不影响其吸附效果。同时这恰恰从另一个侧面说明电镜对重金属离子很敏感且判断精确。图 8 中的白色斑块的亮度和数量明显比图 7 中的要强, 要多。当然比图 6 中的更强, 更多。这充分说明, 经强碱预处理后的废菌体细胞表面结构发生了一定的正变化, 废菌

体细胞表面裸露出更多的能结合铅离子的官能团, 使得废菌体的吸附容量增大, 因此可以说, 强碱对废菌体预处理后明显可以提高废菌体的吸附性能。

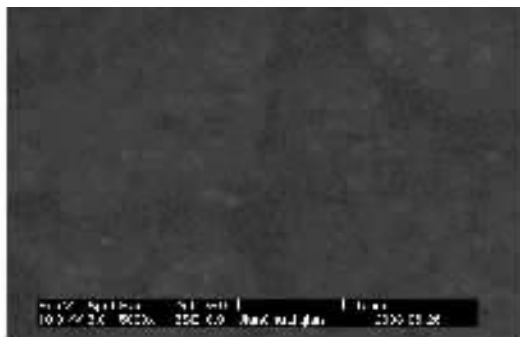


图 7 强碱处理吸附前(×5000)

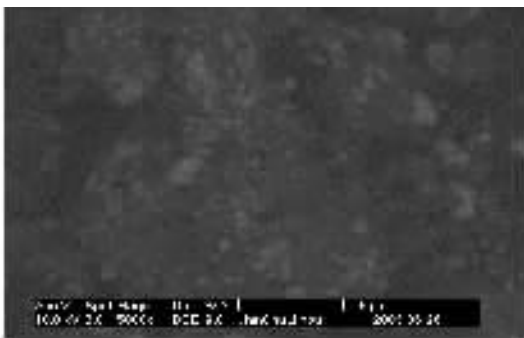


图 8 强碱处理吸附后(×5000)

### 3.4 红外光谱测试分析结果

红外光谱法是鉴别化合物和确定分子结构的常用手段之一。这种分析方法主要是依据分子内部原子间的相对振动和分子转动等信息进行测定的。在  $2000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  区域是双键伸缩弯曲振动区, 其中主要包括  $-\text{COO}-$  基团中  $\text{C}=\text{O}$  基团的伸缩及弯曲振动。在  $1500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  是部分单键振动区, 其中主要包括  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  伸缩及变角振动<sup>[3-4]</sup>。

图 9 中  $1589.69 \text{ cm}^{-1}$  和  $1416.11 \text{ cm}^{-1}$  位置呈现的谱峰可分别归属为  $-\text{COO}-$  基团中  $\text{C}=\text{O}$  基团的伸缩及弯曲振动, 分别以  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  和  $\delta_{\text{C}=\text{O}}$  表示。从图 10 中可看出, 吸附了重金属铅离子后的红外光谱的谱带均发生了变化。  $1589.69 \text{ cm}^{-1}$  谱峰红移至  $1574.24 \text{ cm}^{-1}$ , 说明  $\text{Pb}^{2+}$  与细胞壁上的  $-\text{COO}-$  基

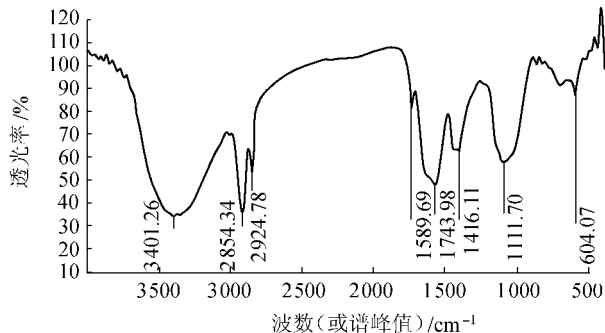


图 9 去离子水洗涤后吸附前谱峰

团作用形成  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—C—O—Pb—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—C—}$  而削弱了  $\text{C=O}$  基团的伸缩振动,使振动频率降低,谱带发生少许红移。又由于  $\text{Pb}^{2+}$  吸附在  $\text{C=O}$  键上,对  $\text{C=O}$  基端氧也产生吸附力,这种吸附力使得  $\text{C=O}$  键不再发生变形振动,所以归属为  $\delta_{\text{C=O}}$  的  $1416.11\text{ cm}^{-1}$  谱带也随之消失。出现的归属为  $\text{C—H}$ ,  $\text{O—H}$  伸缩及变角振动新的单键振动  $1384.86\text{ cm}^{-1}$  和  $1321.76\text{ cm}^{-1}$  谱峰,这是因为  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附力作用使得远端的  $\text{C—H}$ ,  $\text{O—H}$  键活跃起来发生伸缩振动或变形振动。

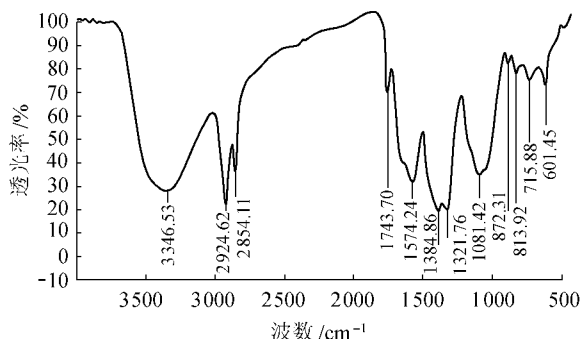


图 10 去离子水洗涤后吸附后谱峰

图 11 中  $1457.95\text{ cm}^{-1}$  位置呈现的谱峰应归属为  $\text{—COO—}$  基团中  $\text{C=O}$  基团的弯曲振动,以  $\delta_{\text{C=O}}$  表示。 $873.09\text{ cm}^{-1}$  和  $719.03\text{ cm}^{-1}$  位置的谱峰应归属为  $\text{C—H}$  和  $\text{O—H}$  伸缩及变角振动,分别以  $\nu_{\text{C—H}}$  和  $\delta_{\text{O—H}}$  表示。可以明显看出较之图 9 有所不同。图 9 中的  $1416.11\text{ cm}^{-1}$  的谱峰红移至图 11 中的  $1457.95\text{ cm}^{-1}$  处,这是  $\text{NaOH}$  中的  $\text{OH}^-$  打断了或阻碍了  $\text{—COO—}$  基团中形成  $\text{C—H}$  和  $\text{O—H}$  的可能性,使得  $\text{—COO—}$  基团中的  $\text{C=O}$  键的振动更剧烈,更为活跃。振动频率升高;在  $873.09\text{ cm}^{-1}$  和  $719.03\text{ cm}^{-1}$  位置出现新的谱峰,这是  $\text{NaOH}$  中的  $\text{OH}^-$  与细胞壁表面的  $\text{C, O}$  作用后形成了新的  $\text{C—H}$  和  $\text{O—H}$  键。因此说强碱的处理使得细胞表面裸露出更多的结合重金属离子的官能团,使得废菌体的吸附性能增强。图 12 中在  $1554.01\text{ cm}^{-1}$  和

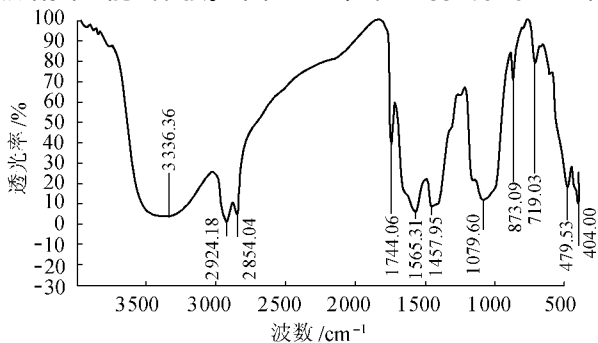


图 11 强碱处理后吸附前谱峰

$1329.93\text{ cm}^{-1}$  位置呈现谱峰。而图 11 中  $1457.95\text{ cm}^{-1}$  位置呈现的谱峰则消失。 $1554.01\text{ cm}^{-1}$  的谱峰应归属为  $\text{—COO—}$  基团中  $\text{C=O}$  基团的伸缩振动,由于吸附上了  $\text{Pb}^{2+}$ ,使得图 11 中的  $1565.31\text{ cm}^{-1}$  的谱峰红移至  $1554.01\text{ cm}^{-1}$ ,谱峰发生了红移。而  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附力作用,使得  $\text{C=O}$  键不再发生弯曲振动,所以在图 12 中该谱峰消失。出现的归属为  $\text{C—H}$  和  $\text{O—H}$  伸缩及变角振动新的单键振动  $1329.93\text{ cm}^{-1}$  谱峰,这因为  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附力作用使得远端的  $\text{C—H}$  和  $\text{O—H}$  键活跃起来发生伸缩振动或变形振动。

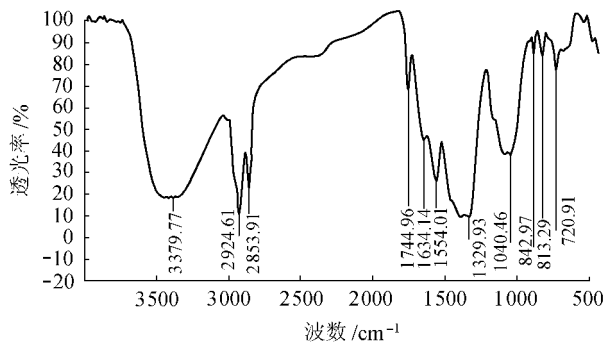


图 12 强碱处理后吸附后谱峰

## 4 结论

a. 用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程评价红色链霉菌废菌体对铅离子的吸附性能是合适的,红色链霉菌废菌体对铅离子的过程是属于单层分子吸附过程。

b. 经过扫描电镜 ( $\times 5000$ ) 对去离子水洗涤后吸附前后废菌体和强碱处理后吸附前后废菌体的扫描测试比较,废菌体能较好地吸附  $\text{Pb}^{2+}$ ;经强碱处理后,废菌体的吸附性能明显提高。

c. 红外光谱的测试结果表明:废菌体细胞壁上的  $\text{—COO—}$ ,  $\text{C—H}$  和  $\text{O—H}$  可能与  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附有关。强碱的处理可以明显提高废菌体的吸附性能。并结合透射电镜说明红色链霉菌废菌体吸附  $\text{Pb}^{2+}$  的过程可能是一个以表面络合反应为主的物理化学吸附过程。

## 参考文献:

- [1] 林荣根,周俊良.螺旋藻吸附水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的初步研究[J].海洋环境科学,1998,17(23):8-11.
- [2] 陆家鸣.现代仪器分析[M].北京:清华大学出版社,2001:1-13.
- [3] 陈培榕,邓勃.现代仪器分析实验与技术[M].北京:清华大学出版社,1999:103-110.
- [4] 刘密新.仪器分析[M].北京:清华大学出版社,2002:138-169.

(收稿日期 2005-04-21 编辑 舒建)