

非生长产黄青霉吸附铅的研究

牛 慧 许学书 王建华

(成都科技大学化工系, 成都 610065)

本文报道非生长产黄青霉(*Penicillium chrysogenum*)对溶液中铅离子的吸附。菌体对铅的吸附依赖于溶液的 pH 值, 在 pH4-5 范围内, 其饱和吸附量(116mgPb²⁺/g 干菌)高于活性炭及文献中所报道的草状芽孢杆菌(*Bacillus mycoides*), 小刺青霉(*Penicillium spinulosum*)及长木链霉(*Streptomyces longwoodensis*)等。当 pH4.5 时, 产黄青霉对铅的选择性高于 Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺ 和 As³⁺。Cu²⁺、As³⁺ 的存在对铅的吸附无明显影响, Cd²⁺ 的存在使铅的吸附量有所提高, 而 Zn²⁺ 的存在则使之降低。在小试规模下, 经本法处理过的含铅工业废水, 铅含量降至 1.0mg/L 以下, 达到国家规定的工业废水铅含量的排放标准。

关键词 生物吸附; 产黄青霉

非生长微生物对金属离子的吸附是国内外新兴的一个研究领域。已有的研究结果表明, 非生长微生物对金属离子的吸附具有速度快、选择性高和吸附容量大等特点^[1], 并发现它们对金属的吸附能力甚至高于生长状态下的微生物^[2]。因此, 用非生长微生物去除废水中的金属离子, 具有稳定、易控和成本低等特点, 在一定程度上可弥补传统废水处理法的不足。据报道, 能吸附铅的微生物有草状芽孢杆菌(*Bacillus mycoides*)^[3], 小刺青霉(*Penicillium spinulosum*)^[4]和长木链霉(*Streptomyces longwoodensis*)^[5]等, 但至今还没有产黄青霉(*Penicillium chrysogenum*)吸附铅的报道。我国每年要生产大量的青霉素, 在生产过程中就有很多废弃的产黄青霉排出, 如能利用产黄青霉分离工业废水中的有害金属离子, 则可为废菌体的利用开辟一条“以废治废”的新途径。本文报告非生长产黄青霉对铅的吸附性能的研究结果。

材料和方法

(一)材料

1. 生物吸附剂的制备: 从青霉素发酵液中分离出来的产黄青霉, 经离心水洗三次, 60-70℃烘干, 粉碎, 筛分, 取 35-50 目的样品作为产黄青霉吸附剂。
2. 活性炭: 市售粉末状活性炭。
3. 试剂: 实验中所用的金属离子标准溶液以及 HNO₃、HCl 和 NaOH 均为分析纯。

(二)方法

准确称取一定量的吸附剂置于 250ml 的三角烧瓶中, 加入已配制成适当浓度的金属离子溶液 100ml, 调节 pH 到所需值, 然后置于摇床上经 24 小时振荡混合, 吸附终止前

两小时再调一次 pH 值。吸附平衡后固液混合物经离心分离, 滤液送分析。每批样都有菌体空白样 (作为分析背景) 和金属空白样 (作为吸附对比样)。每个样重复三次, 结果取重复样的平均值。

(三) 测定

1. pH 值: 用 S-25 型酸度计。
2. 溶液中金属离子浓度: 原子吸收光谱。
3. 细胞壁成分分析: 用 X-射线能谱仪。
4. 铅与细胞的结合能的测定: 用 X-射线光电子能谱仪。
5. 细胞的显微观察: 用 H600 型透射电子显微镜。

结果和讨论

(一) 产黄青霉对铅的吸附

采用细胞显微观察与 X-射线能谱和 X-射线光电子能谱分析相结合的方法来鉴定微生物对金属离子的吸附。图 1、图 2 分别为 pH4.5, 22℃, 1g 菌体/L, 吸附时间 24 小时条件下, 空白菌体和吸附铅后菌体的电子显微照片。比较图 1、图 2, 可发现吸附铅后菌体细胞壁上存在着电子不透明物质。



图 1 菌体空白对照样的电子显微照片 (10000×)

Fig. 1 Electron micrograph of virgin *P. chrysogenum* cells

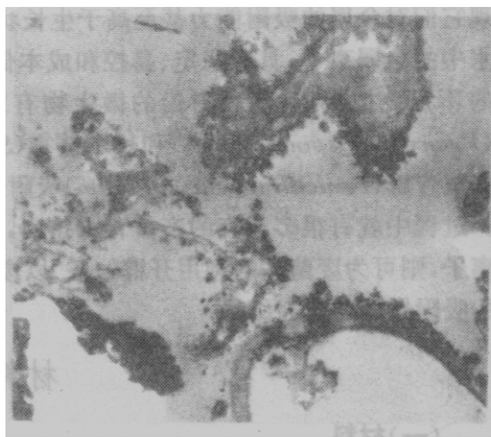


图 2 吸附铅后菌体的电子显微照片 (10000×)

Fig. 2 Electron micrograph of *P. chrysogenum* cells exposed to lead solution

图 3 为对应于图 1 的 X-射线能谱图。由图 3 可见, 图中只出现磷峰、硫峰和钙峰等, 无铅峰出现, 说明空白菌体细胞壁表面没有铅。图 4 为对应于图 2 的 X-射线能谱图, 当 X-射线能谱探针置于细胞壁的电子不透明物质区域时, 能谱图中出现铅特征峰, 且铅峰高度居第一, 说明吸附铅后的菌体细胞壁上附着大量的铅。

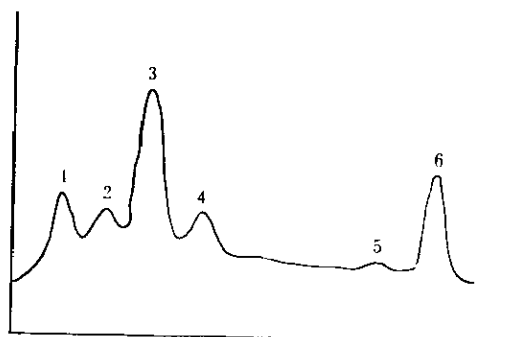


图 3 空白菌体细胞壁 X-射线能谱分析图

Fig. 3 Typical EDAX spectrum of cell wall of virgin biomass

1. Al; 2. Si; 3. P; 4. S; 5. K; 6. Ca.

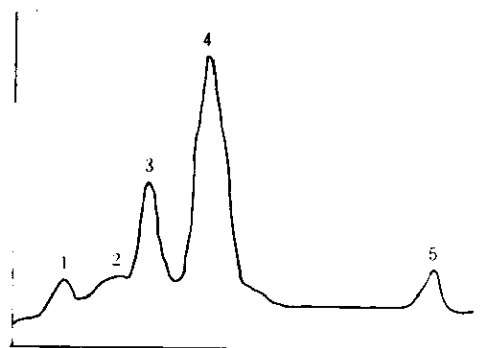


图 4 吸附铅后菌体细胞壁 X-射线光电子能谱图

Fig. 4 Typical EDAX spectrum of cell wall of biomass exposed to lead solution

1. Al; 2. Si; 3. P; 4. Pb; 5. Ca

X-射线光电子能谱对吸附铅后菌体的分析结果表明(图 5), 铅与细胞的结合能为 141—146 eV, 处于铅与生物高分子有机物的结合能区域, 进一步证明了铅被吸附在细胞上。

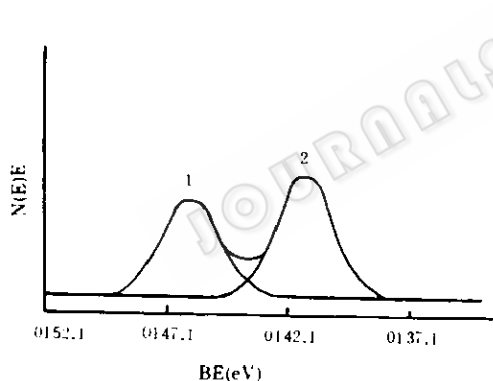


图 5 吸附铅后菌体的 X-射线光电子能谱图

1, 2. 铅峰

Fig. 5 XPS spectrum of biomass exposed to lead solution

1, 2. Pb characteristic peak

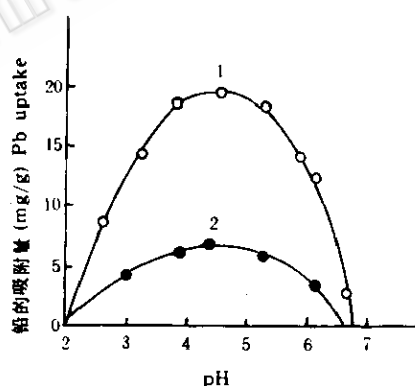


图 6 溶液 pH 值对铅的吸附的影响

1g 干菌/L, 22°C, 24h

1. 铅初始浓度 25mg/L; 2. 铅初始浓度 8mg/L.

Fig. 6 Effect of pH on Pb (II) uptake

1g dry biomass/L, 22°C, 24h

1. Lead initial conc. is 25mg/L;

2. Lead initial conc. is 8mg/L.

从菌体显微观察, X-射线能谱和 X-射线光电子能谱分析结果均可证明产黄青霉能够吸附铅。

(二) 吸附条件

1. pH 值的影响: 固定吸附过程的其它条件, 改变溶液中的 pH 值, 结果如图 6。产

黄青霉对铅的吸附受溶液 pH 值的影响。当 pH 小于 4.5 时,随着 pH 值的增加,铅的吸附量增大。在 pH 4—5 范围内达到最大值,当 pH 大于 5 后,吸附量随 pH 的增大而降低。铅的生物吸附与细胞壁活性位上带负电功能团有关^[6]。随着 pH 值的增大,带负电功能团增加,铅的吸附量增大。当 pH 大于 5 后,大量的铅已与细胞壁紧密结合,使其表面的一些盐键断裂,被吸附的铅离子随着一些可溶性生物有机物从细胞释放到溶液中,铅的吸附量降低^[7]。

产黄青霉菌在 pH 4.5, 22℃, 1g 干菌/L 条件下,对铅的饱和吸附量可达 116mg/g 干菌,高于活性炭(图 7)和文献报道的草状芽孢杆菌^[3]、小刺青霉^[4]和长木链霉^[5]等对铅的吸附容量。

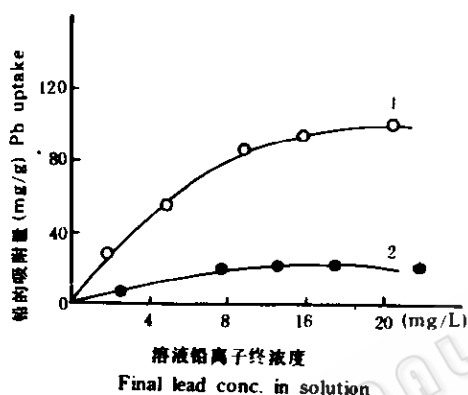


图 7 产黄青霉与活性炭吸附铅能力比较

1. 活性炭; 2. 产黄青霉

Fig. 7 Comparison of Pb uptake by *Penicillium chrysogenum* with that by activated charcoal

1. activated charcoal; 2. *Penicillium chrysogenum*

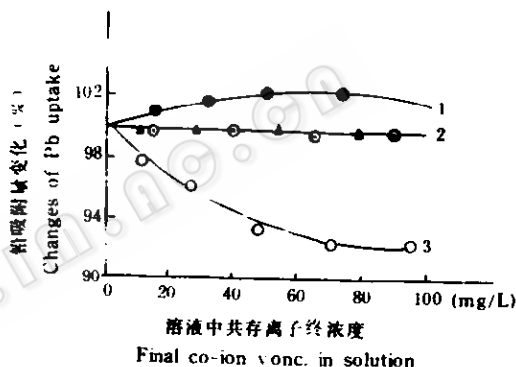


图 8 共存金属离子铅吸附的影响

Fig. 8 Effect of co-ion on Pb (I) uptake

1. $Pb^{2+} + Cd^{2+}$;

2. $Pb^{2+} + Cu^{2+}$, $Pb^{2+} + As^{3+}$;

3. $Pb^{2+} + Zn^{2+}$

2. 共存金属离子的影响: 通常含铅工业废水中同时含 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 或 As^{3+} 等, 它们对铅吸附量的影响如图 8 所示。铅初始浓度 19.9mg/L, 1g 干菌/L 22℃, 24 小时, 在吸附最佳 pH 条件下 (pH 4.5), Cu^{2+} 、 As^{3+} 对铅的吸附无影响, Cd^{2+} 的存在使铅的吸附量略有增加, 而 Zn^{2+} 的作用则相反。产黄青霉对以上各金属离子的选择性吸附量为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > As^{3+}$ 。

(三) 含铅工业废水的处理

用本方法对电瓶生产过程中排出的含铅废水进行小试规模处理, 经处理后的废水中铅含量降至 1.0mg/L 以下, 达国家规定的工业含铅废水的排放标准。

参 考 文 献

- [1] Kuyucak, N. et al.: *Biotechnol. Bioeng.*, **33**: 809—814, 1989.
- [2] Azab, M. S. et al.: *Microbiol.*, **62**: 23—28, 1990.

- [3] Golab, Z.: *Probl. Mineralurgii*, 13: 217-224, 1981.
- [4] Galun, M. et al.: *Wat. Air. Soil Poll.*, 20: 221-232, 1983.
- [5] Friis, N. et al.: *Biotechnol. Bioeng.*, 28: 21-28, 1986.
- [6] Huang, C. P. et al.: *Water Res.*, 24 (4): 433-439, 1990.
- [7] Tien, C. T. et al.: *J. Envir. Engng. Am. Soc. Civ. Engrs.*, 113: 285-299, 1987.

BIOSORPTION OF LEAD BY MYCELIA OF *PENICILLIUM CHRYSOGENUM*

Niu Hui Xu Xueshu Wang Jianhua

(Department of Chemical Engineering, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

The removal of lead ions from aqueous solutions by adsorption on nonliving *Penicillium chrysogenum* biomass was studied. Biosorption of the Pb^{2+} ion was strongly affected by pH. Within a pH range of 4-5, the saturated sorption uptake of Pb^{2+} was 116mg/g dry biomass, higher than that of activated charcoal and some other microorganisms in literatures. At pH 4.5, *P. chrysogenum* biomass exhibited selectivity for Pb^{2+} over other metal ions such as Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and As^{3+} . Sorption preference for metals decreased in the following order: $Pb > Cd > Cu > Zn > As$. The sorption uptake of Pb^{2+} , remained unchanged in the presence of Cu^{2+} and As^{3+} , it decreased in the presence of Zn^{2+} , and increased in the presence of Cd^{2+} . This method was applied to treat industrial lead-contained wastewater. Lead concentration in the solution is less than 1mg/L after treated.

Key words Biosorption; *Penicillium chrysogenum*