

白腐真菌吸附铅的研究*

吴 涓 李清彪** 邓 旭 卢英华

(厦门大学化工系 厦门 361005)

洪丽玉

(厦门大学环境科学研究中心 厦门 361005)

关键词 白腐真菌, 铅, 生物吸附, 生物量

分类号 Q939.5 文献标识码 A 文章编号 0001-6209(1999)01-0087-90

含重金属废水的传统处理方法有化学沉淀法、离子交换法、吸附法、电解法和膜分离法等, 它们虽然也能达到一定的净化效果, 但因过程繁琐并易造成二次污染而不够理想, 尤其是金属离子浓度较低时, 往往操作费用和原材料成本相对过高。近年来采用生物吸附法去除废水中的重金属国外已有报道^[1-2], 而国内较为少见。该法以其原材料来源丰富、成本低、吸附速度快、吸附量大、选择性好等优势受到越来越多的重视。白腐真菌是一类担子真菌, 在处理纸浆漂白废水及脱色方面有独特效果^[3]。但将该菌体以球形颗粒的形式用于吸附废水中的重金属, 目前国内尚未见报道。本文对此进行了探讨, 取得了较满意的结果。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

铅、锌、镉、镍、硫酸铜、氢氧化钠、盐酸和氨水等试剂均为分析纯, 浓硝酸为特级纯。主要仪器有: PHS-30 型酸度计, PE3030 型原子吸收分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司)。

1.2 生物吸附剂的制备

本实验所用菌体为白腐真菌(*Phanerochaete chrysosporium*), 由香港科技大学提供。

培养基成分: 每升中含 KH_2PO_4 0.2g, MgSO_4 0.5g, CaCl_2 0.1g, 葡萄糖 10g, 丁二酸钠溶液(0.1mol/L)100mL, 硫酸素 0.001g, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.25g, 吐温 80(1%) 50mL, 微量元素混合液 70mL, 孢子悬液 100mL。调节培养基 pH 值为 4.5, 于 0.125MPa 下灭菌 20 min, 冷却后接种, 在 39°C 150r/min 下培养 3d, 得到球形生物量, 经过滤收集待用。取出一部分生物量在 100~120°C 下烘干 2h, 计算干湿比。

1.3 吸附实验方法

配制一定浓度的金属盐溶液 100mL, 调节 pH 至所需值, 加入一定量的湿细胞, 放入摇床, 于恒温下吸附 16h, 然后过滤, 用原子吸收分光光度法测定滤液中剩余金属离子的浓度。

1.4 吸附率和吸附量的计算

吸附率为 $R(\%) = (1 - c/c_0) \cdot 100\%$, 吸附量为 $q(\text{mg/g}) = (c_0 - c) \cdot m$, 其中 c_0 和 c 分别为吸附前后溶液中重金属离子的浓度(mg/L), m 为吸附剂用量(g 干重/L)。

2 结果和讨论

2.1 白腐真菌对不同金属离子的吸附能力

白腐真菌对铅、锌、铜、镍和镉五种金属离子具有不同的吸附能力。由表 1 可见, 该菌体对 Pb^{2+} 表

* 国家教委留学回国人员科研启动基金资助项目

** 通信联系人

收稿日期: 1997-09-08, 修回日期: 1998-03-19

现出较好的吸附能力,在 pH 5.5 时吸附率达到了 65.6%,远高于其他四种离子。以下实验均以 Pb^{2+} 作为吸附对象。

表 1 白腐真菌对不同金属离子吸附率的比较

金属离子	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
pH4.5	37.5	13.5	7.8	28.8	18.5
pH4.5	65.6	15.5	12.8	30.4	15.5
pH4.5	36.2	15.0	19.4	32.0	14.0

吸附条件:生物量未经任何预处理 $c_0 = 50\text{mg/L}$, $m = 2\text{g/L}$, 25°C , 16h

2.2 pH 值对吸附的影响

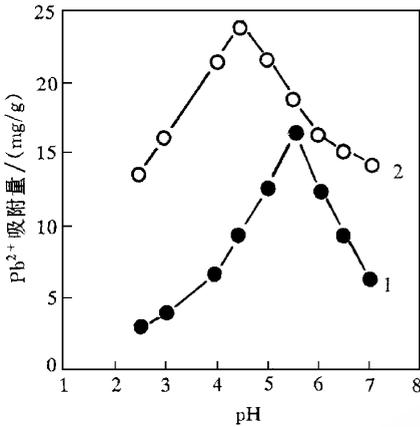


图 1 溶液 pH 值对吸附 Pb^{2+} 的影响

1. 未经任何预处理 2. 经碱处理。

($c_0 = 50\text{mg/L}$, $m = 2\text{g/L}$, 27°C , 16h)

结果表明,金属离子溶液的 pH 值是影响生物吸附能力的一个重要因素。对于未经任何预处理的生物量,当 pH 小于 5.5 时,铅的吸附量随 pH 的增大而增大;当 pH 大于 5.5 以后,吸附量则随 pH 的增大而减小,只在 pH 5.5 左右才达到最大值(16.45mg/g, 吸附率为 65.8%)。这与细胞壁上的各种基团在不同 pH 条件下性质的变化有关^[4]。

2.3 不同培养时间对吸附的影响

表 2 表明,随着培养时间的延长,白腐真菌对 Pb^{2+} 的吸附率逐渐增大,至 72 h 时吸附率达最大(64.25%),以后略有下降,其原因是细胞中一些化学物质的含量随培养时间而变化,而这些物质又与细胞对重金属的吸附能力密切相关^[5]。在下文中均采用了培养 72 h 的细胞。

2.4 预处理对吸附的影响

吸附前对白腐真菌进行适当的化学处理,有助于提高其对 Pb^{2+} 的吸附能力。由表 3 可看出,经过碱处理的生物量的吸附能力明显高于未处理和用其它几种方法处理的生物

表 2 不同培养时间对吸附能力的影响

培养时间/h	19	26	36	48	60	72	80
吸附量(mg/g)	2.90	5.75	8.06	14.24	15.70	16.06	15.14
吸附率/%	11.60	23.00	32.25	59.95	62.25	64.25	60.56

吸附条件: $c_0 = 50\text{mg/L}$, $m = 2\text{g/L}$ (未经任何预处理), pH5.5, 27°C , 16h

表 3 预处理对吸附 Pb^{2+} 的影响

处理方法	浓度/(mol/L)	吸附量/(mg/g)	吸附率/%
未经任何预处理		16.06	64.25
NaOH 溶液, 浸泡 40 min	0.05	16.44	65.75
	0.10	23.66	94.65
	0.20	21.38	85.50
	0.50	19.53	78.13
	0.05	7.72	30.88
HCl 溶液, 浸泡 40 min	0.10	9.44	37.75
	0.20	6.66	26.63
	0.50	5.75	23.00
	乙醇溶液, 浸泡 40 min	30%	7.00
加热(80°C) 5 min		11.69	46.75

吸附条件: $c_0 = 50\text{mg/g}$, $m = 2\text{g/L}$, pH5.5, 27°C , 16h

量,并且用碱处理时存在一最适浓度,即在 0.1mol/L 时吸附量达到最大(23.66 mg/g)。碱处理可从细胞壁上除去无定形多糖,改变了葡聚糖和甲壳质的结构,从而允许更多 Pb^{2+} 吸附在其表面^[1]。同时 NaOH 可溶解细胞上一些不利于吸附的杂质,暴露出细胞上更多的活性结合点,使吸附量增大。此外,碱处理使得细胞壁上的 H^+ 解离下来,导致负电性官能团增多,吸附量也会增大。以下实验中的生物量均为碱处理后的生物量。

pH 值对碱处理后生物量吸附 Pb^{2+} 的影响见图 1,其变化趋势类似于未处理的生物量,只是最佳 pH 范围在 pH4~5 之间,最大吸附量高于未处理时生物量的最大吸附量。碱处理前后生物量吸附 Pb^{2+} 时最佳 pH 不同的原因有待于进一步探讨。

2.5 吸附时间对吸附的影响

吸附过程中 Pb^{2+} 浓度随时间的变化情况如图 2 所示。在吸附开始 10min 内,吸附量已达 17.94mg/g,完成了最终吸附量(23.35mg/g)的 76.83%,而随后吸附量的增长非常缓慢,在从第 10 min 到 2 h 之间,吸附量仅增加 4.14mg/g,占整个吸附量的 17.73%。在吸附进行 6 h 以后就趋于平衡。

2.6 温度对吸附的影响

28℃ 和 35℃ 时的吸附率分别为 95.26% 和 94.81%,但 40℃ 时吸附率有较为明显的下降(82.49%)。因此为达到较好的吸附效果,选择 25~35℃ 的温度范围较为适宜。

2.7 金属离子初始浓度对吸附速率的影响

分别取 10、50 和 90mg/g 为 Pb^{2+} 的初始浓度,若以吸附 5 min 时吸附量的变化率作为考察吸附初速度的标准,则它们的吸附初速度分别为 0.50、3.13 和 5.72mg/g·min,吸附率分别为 96.33%、95.12% 和 94.76%。这表明初始浓度越高,吸附初速度越大,且初速度差别大,而吸附率越低,但吸附率差别不大。故生物吸附法适合于处理重金属浓度低的废水。

2.8 共存离子对吸附的影响

分别考察了 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 三种离子对 Pb^{2+} 吸附能力的影响。由表 4 可见,这些共存离子的存在均使 Pb^{2+} 的吸附量下降。由于细胞表面可结合金属离子的基团数目是有限的,共存离子的加入引起了对这些活性结合点的竞争,因而导致 Pb^{2+} 吸附量的减少。

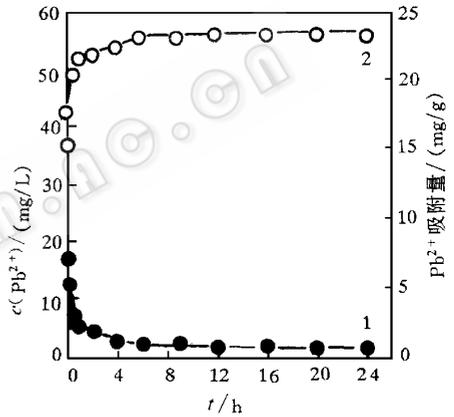


图 2 吸附时间曲线

1. 浓度; 2. 吸附量。

($c_0 = 50mg/L$, $m = 2g/L$, pH4.5, 27℃, 24h)

表 4 共存离子对吸附的影响

Cu^{2+}	共存离子的平衡浓度/(mg/L)	2.26	5.26	8.15	15.73	27.75	38.5
	Pb^{2+} 吸附量的变化率/%	93.24	89.63	86.73	81.52	75.97	74.55
Zn^{2+}	共存离子的平衡浓度/(mg/L)	3.04	6.05	11.67	19.75	27.75	40.25
	Pb^{2+} 吸附量的变化率/%	87.80	79.01	72.86	67.83	64.54	62.52
Cd^{2+}	共存离子的平衡浓度/(mg/L)	2.60	4.80	17.02	27.01	33.45	48.67
	Pb^{2+} 吸附量的变化率/%	95.41	93.52	89.26	87.44	86.91	85.98

* 指加入共存离子后 Pb^{2+} 的吸附量占加入前 Pb^{2+} 吸附量的百分率

2.9 生物吸附的模型

在不同初始浓度和 pH4.5, 27℃ 条件下吸附 16 h, 通过平衡吸附实验测得 Pb^{2+} 饱和吸附量为

108.4mg/g。应用线性回归法^[6]以朗缪尔吸附等温式(Langmuir)^[7]拟合实验数据,可得 Pb^{2+} 的吸附等温式为 $c_e/q=0.07356+0.006851c_e$ (c_e 为吸附平衡浓度,mg/L),吸附常数为 0.09314 L/mg,理论饱和吸附量为 144mg/g。拟合的相关系数为 0.9969,表明该生物吸附过程可由 Langmuir 吸附等温式来描述。

3 讨论

本文对球形白腐真菌吸附 Pb^{2+} 的能力进行了初步研究,溶液的 pH、金属离子浓度、吸附时间、温度、共存离子和化学预处理等因素对生物吸附能力都有一定的影响。在最佳吸附条件下,即 pH4.5,25~28℃ 下吸附 16h,吸附量最大可达 108.4mg/g。由于白腐真菌细胞成分的复杂性,对 Pb^{2+} 吸附机理的深入探讨有待进一步开展。碱处理大大提高了白腐真菌对重金属的吸附能力,为今后将该菌种应用于重金属废水的处理奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] Luef E, Prey T, Kubicek C P. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1991, **34**: 688~692.
- [2] Holan Z R, Volesky B. *Appl Biotechnol*, 1995, **53**: 133~146.
- [3] 林鹿,王双飞,陈嘉翔.工业水处理,1996, **16**(3): 25~26.
- [4] Guibal E, Roulph C, LeCloirec P. *Wat Res*, 1992, **26**(8): 1139~1145.
- [5] Friis N, Myers-Keith P. *Biotechnol and Bioeng*, 1986, **28**: 21~28.
- [6] 周复恭,黄运成.应用线性回归分析.北京:中国人民大学出版社,1989.4~38.
- [7] 天津大学物理化学教研室编.物理化学.北京:高等教育出版社,1979.168.

STUDIES ON BIOSORPTION OF Pb^{2+} BY *PHANEROCHAETE CHRYSOSPORIUM*

Wu Juan Li Qingbiao Deng Xu Lu Yinghua

(Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Hong Liyu

(Environment and Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The biosorption of Pb^{2+} from solution by *Phanerochaete chrysosporium* was studied. The effects on biosorption capacity of pH, Pb^{2+} concentration in solution, co-ion and temperature, time have been examined. The adsorption capacity was compared among the biomass harvested at various growth stages. Pretreatment of biomass by NaOH solution improved its adsorption capacity. The uptake could reach 108.4mg/g at optimal conditions of biosorption using pretreated biomass.

Key words *Phanerochaete chrysosporium*, Lead, Biosorption, Biomass