

海藻酸钙固定混合 SRB 菌群 生物吸附 Ni^{2+} 的动力学*

潘响亮^{1,2} 王建龙^{1**} 张道勇²

(¹清华大学核能与新能源技术设计研究院环境技术研究室 北京 100084)

(²中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002)

摘要 利用海藻酸钙为载体包埋固定化硫酸盐还原菌(SRB)混合菌群,研究了固定化微生物吸附重金属镍离子的动力学特性.结果表明:固定化混合 SRB 菌群对 Ni^{2+} 具有良好的吸附性能,最大吸附容量 q_m 高达 931.9 mg (Ni^{2+})/g (SRB) 颗粒,是一种颇具应用前景的生物吸附剂.固定化 SRB 吸附 Ni^{2+} 的动力学过程可以用准二次动力学方程描述,整个吸附过程可以明显地分为两个阶段,即物理化学吸附阶段和生物沉淀阶段.扩散动力学研究表明,固定化颗粒的内扩散并非是唯一控制吸附速率的机制,整个吸附过程涉及到多种吸附机制.图 4 表 3 参 14

关键词 固定化; SRB; 镍; 生物吸附; 动力学

CLC X703

Kinetics of Ni^{2+} Biosorption by Mixed SRB Population Immobilized in Ca - alginate*

PAN Xiangliang^{1,2}, WANG Jianlong^{1**} & ZHANG Daoyong²

(¹Laboratory of Environmental Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract The mixed SRB population was acclimated and immobilized in Ca - alginate gel beads, and the immobilized SRB was used for removing Ni^{2+} from aqueous solution. The kinetic characteristics of Ni^{2+} biosorption by immobilized SRB were investigated. The experimental results demonstrated that the immobilized mixed SRB was effective in removing Ni^{2+} from aqueous solution, and the maximal absorption capacity was up to 931.9 mg/g dry beads (DW). This biomaterial should be a promising biosorbent for removing heavy metal ions from aqueous solution. The kinetics of Ni^{2+} biosorption onto the immobilized SRB followed pseudo-second order model and the biosorption process over the entire adsorption time range fell into two distinct stages, i. e., physiochemical sorption stage and bioprecipitation stage. Further study on diffusion kinetics showed that intra-particle diffusion was not the only rate-limiting step, there were several adsorptive mechanisms involved in the entire adsorption process. Fig 4, Tab 3, Ref 14

Keywords immobilization; SRB; nickel; biosorption; kinetics

CLC X703

水环境中的重金属污染是个普遍关注的环境问题.含重金属废水的常用处理方法有沉淀、活性炭或树脂吸附、电化学处理和膜分离技术等,但是这些技术常常受到技术或经济等因素的限制.最近,生物吸附技术越来越受到人们的关注,许多研究^[1-4]表明,细菌、真菌和藻类都可用作有效的生物吸附剂去除水中的多种金属.生物吸附技术处理含重金属废水的主要优点是成本低、吸附效率高和可再生^[5].将生物物质包埋在海藻酸钙、聚乙烯醇等包埋剂中则有利于固液分离、生物物质的回收再生和应用于各种滤池.生物吸附重金属的机理主要包括细胞外累积/沉淀、细胞表面吸附/沉淀和细胞内累积^[6],其中细胞外

累积/沉淀仅限于活生物细胞.关于活生物物质吸附效果好还是死生物物质吸附效果好,目前尚无定论.

硫酸盐还原菌(SRB)是一类严格的厌氧菌,能够还原硫酸根并产生 H_2S . SRB 代谢产生的 H_2S 能够与水溶液中的重金属离子反应形成溶解度很低的金属硫化物沉淀(即 SRB 的生物沉淀功能).因此,SRB 也被应用于含重金属废水的处理^[7,8],尤其是酸性矿山废水(AMD)^[9].然而这些研究大多数仅关注 SRB 的生物沉淀功能,而忽视了对 SRB 细胞本身吸附功能的研究.本研究的主要目的是研究海藻酸钙包埋的混合 SRB 菌群对 Ni^{2+} 的生物吸附行为.

1 材料与方法

1.1 混合 SRB 菌群驯化、培养和富集

实验用的厌氧污泥取自亚运村北小河污水厂厌氧消解池,每升污泥加入 5 g 无水硫酸钠,35 °C 振荡培养(120 r/min)驯

收稿日期: 2006-05-09 接受日期: 2005-10-09

* 国家自然科学基金项目(No. 50278045)和清华大学基础研究基金(No. JC2002054)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China and the Basic Research Fund of Tsinghua University

** 通讯作者 Corresponding author (E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn)

化1 wk. 然后用 Postgate B 培养基进一步驯化培养, 每周更换新鲜培养基一次. 培养8 wk 后获得实验用混合 SRB 菌液, 浓度为 2 g (干重)/L.

Postgate B 培养基 ($\rho/\text{g L}^{-1}$): KH_2PO_4 0.5; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.0; Na_2SO_4 1.0; CaSO_4 1.0; $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.0; 柠檬酸钠 3.5; 酵母浸膏 1.0; 抗坏血酸 0.1; 巯基乙酸 0.1; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5. 加自来水至 1 000 mL, 用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH , 调节 pH 为 7.5.

Postgate C 培养基 ($\rho/\text{g L}^{-1}$): KH_2PO_4 0.5; NH_4Cl 1.0; Na_2SO_4 4.5; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.06; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.06; 乳酸钠 6.0; 酵母浸膏 1.0; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.004; 二水柠檬酸钠 0.3. 用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 为 7.5.

1.2 混合 SRB 菌群的海藻酸钙固定

将 10 g 海藻酸钠加热溶解于 500 mL 生理盐水中, 冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$, 加入 50 mL 细胞浓度为 2 g (干重)/L 的细菌悬浮液混合均匀, 然后用注射器针头滴加 5% CaCl_2 溶液中, 边滴边摇, 形成 2 mm 左右的球形小珠, 然后用生理盐水洗涤, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用. 包埋过程始终用 N_2 吹脱.

1.3 海藻酸钙固定混合 SRB 菌群的活性测试

将 5 mL 海藻酸钙包埋 SRB 颗粒放入含有 400 mL Postgate C 培养基的 500 mL 葡萄糖瓶中, 35 $^{\circ}\text{C}$ 静置培养, 7 d 后测定溶液中 SO_4^{2-} 浓度.

1.4 固定化 SRB 菌群的重金属吸附动力学

含 Ni^{2+} 的溶液用分析纯 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和去离子水配置. 将 10 mL 海藻酸钙包埋的 SRB 颗粒加入 100 mL Ni^{2+} 浓度为 100 mg/L, SO_4^{2-} 浓度为 500 mg/L 的溶液中. N_2 吹脱 5 min, 用橡胶塞封口, 35 $^{\circ}\text{C}$, 振荡 (125 r/min) 吸附, 定时采集 2 mL 水样, 测定水中 Ni^{2+} 浓度.

1.5 固定化 SRB 菌群的重金属 (Cu、Zn、Ni) 等温吸附

将 5 mL SRB 颗粒分别加入含有 15 mL Ni^{2+} 浓度为 10、25、50、75、100 mg/L 的溶液中, 用橡胶塞封口, 35 $^{\circ}\text{C}$, 振荡 (125 r/min) 2 h, 测定溶液中重金属浓度.

1.6 分析方法

水溶液中 Ni^{2+} 浓度用原子吸收分光光度计火焰原子化法测定, 仪器为 Varian 6 AAS. SO_4^{2-} 浓度用 DX-100 DIONEX IC 测定.

2 结果与讨论

2.1 活性测试

培养 24 h 后, 接种 SRB 颗粒的培养基中都观察到了明显的黑色沉淀物. 培养 7 d 后, 接种 SRB 颗粒的培养基中 SO_4^{2-} 的浓度从 3 862.3 mg/L 下降到 1 758.6 mg/L. 培养基中的黑色沉淀和 SO_4^{2-} 浓度的明显下降说明经海藻酸钙包埋后的 SRB 菌群具有良好的活性.

2.2 SRB 固定化颗粒吸附 Ni^{2+} 的动力学

图 1 是海藻酸钙包埋 SRB 颗粒的吸附动力学. 结果表明, 海藻酸钙包埋 SRB 颗粒可有效吸附 Ni^{2+} , SRB 颗粒的吸附动力学过程可分为两个阶段: 在 20 min 达到吸附平衡, 吸附率为 40.99%, 然后吸附平衡保持了 10 min. 从 45 min 开始, SRB 颗

粒对水中 Ni^{2+} 的吸附平衡被打破, 又进入新的“吸附期”, 新的“吸附期”实质上是一个生物沉淀吸附期, SRB 颗粒中 SRB 菌群将 SO_4^{2-} 还原成 H_2S , 这些 H_2S 迅速与水中的 Ni^{2+} 反应形成 NiS 沉淀, 在后期可以观察到 SRB 颗粒反应器变得有些混浊, 这些沉淀物为 NiS 沉淀. 在反应 1 080 min 后, 在部分悬浮于液面的 SRB 颗粒表面和反应器上部暴露空气的壁上观察到明显的黄色单质 S 沉淀, 原因是水中的 Ni^{2+} 含量已经很低, SRB 颗粒产生大量多余的 H_2S 挥发到空气中后被转变为单质 S.

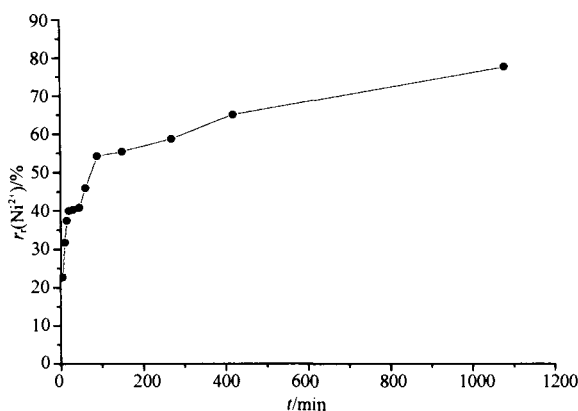


图 1 Ni^{2+} 随时间的去除率 [$r_r(\text{Ni}^{2+})/\%$]

Fig. 1 Ni^{2+} removal rates [$r_r(\text{Ni}^{2+})/\%$]

2.3 SRB 颗粒吸附 Ni^{2+} 的动力学方程模拟

为研究动力学, 用准一级和准二级反应动力学方程检验海藻酸钙固定 SRB 菌群对 Ni^{2+} 的吸附动力学. Lagergren - Annadurai - Krishnan^[10, 11] 的准一级方程表达如下:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (1)$$

q_e 和 q 是 Ni^{2+} 的平衡吸附量和时间 t 的吸附量, 单位均为 mg g^{-1} , k_1 是一级吸附速率常数 (min^{-1}).

二级动力学模型^[12, 13] 表示如下:

$$t/q = 1/(k_2 q_e) + t/q \quad (2)$$

k_2 是二级吸附速率常数.

表 1 海藻酸钙固定 SRB 颗粒的一级和二级吸附动力学常数

| Table 1 Kinetic constants of pseudo - first order model and pseudo - second order model | | | | | |
|---|------------------------|-------|--|------------------------|-------|
| 一级模型 Pseudo-first order model | | | 二级模型 Pseudo-second order model | | |
| k_1/min^{-1} | $q_e/\text{mg g}^{-1}$ | R^2 | $k_2/\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ | $q_e/\text{mg g}^{-1}$ | R^2 |
| 0.0031 | 413.6 | 0.874 | 3.4872 E - 5 | 775.19 | 0.992 |

表 1 对比了一级模型和二级模型之间的速率常数和平衡吸附量. 结果表明, 在 Ni^{2+} 初始浓度为 100 mg/L 时, 用一级模型拟合海藻酸钙固定 SRB 混合菌群对水溶液中 Ni^{2+} 的吸附行为时相关性差 ($R^2 = 0.874$), 根据一级模型计算得到的 q_e 也明显低于实验测到的数据, 因此一级模型不适于描述海藻酸钙固定 SRB 混合菌群对水中 Ni^{2+} 的吸附动力学. 用二级模型则可以理想地拟合实验数据 ($R^2 = 0.992$) (图 2), 通过二级模型计算的 q_e 与实验测到的数据非常接近, 说明海藻酸钙固定的 SRB 混合菌群在有和无 ZVI 的情况下都符合二级模型, 并且在吸附过程存在 SRB 颗粒与 Ni^{2+} 之间的化学反应, 这与实验中观察到的吸附后期水溶液变混浊和有单质 S 沉淀现象是一致的.

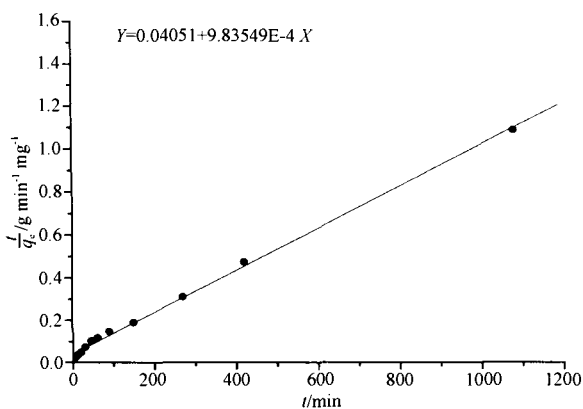


图2 SRB 颗粒吸附 Ni²⁺ 的准二级方程(——)模拟
Fig.2 Pseudo-second order modeling (——) of nickel sorption kinetics

2.4 海藻酸钙固定 SRB 颗粒吸附 Ni²⁺ 扩散动力学

如果不考虑包围 SRB 颗粒水溶液薄膜的 Ni²⁺ 的运动, SRB 颗粒的吸附可分为 3 个步骤: 1) 质量迁移(边界层扩散); 2) 离子吸附到点位; 3) 颗粒内扩散。

外部的质量迁移可根据吸附前 10 min 的 C_t/C₀ - t 曲线计算, SRB 颗粒吸附 Ni²⁺ 的初始速率为 0.091 2。

在许多情况, 颗粒内扩散决定吸附速率。根据 Weber - Morris 方程^[14]:

表 2 SRB 吸附 Ni²⁺ 的速率常数

Table 2 Rate constants during the two stages and over the entire time range

| 第一阶段 Stage one (0 ~ 45 min) | | | | 第二阶段 Stage two (45 ~ 1080 min) | | | | 全过程 Entire time range | | | |
|--|----------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|--|--|
| k _p /mg g ⁻¹ min ^{-0.5} | R ² | k ₂ /g mg ⁻¹ min ⁻¹ | R ² | k _p /mg g ⁻¹ min ^{-0.5} | R ² | k ₂ /g mg ⁻¹ min ⁻¹ | R ² | k ₂ /g mg ⁻¹ min ⁻¹ | R ² | | |
| 78.98 | 0.98 | 5.92 E-5 | 0.996 | 49.07 | 0.98 | 1.76E-5 | 1.00 | 3.49 E-5 | 0.992 | | |

图 3 结果表明, 第一吸附阶段发生在 0 ~ 45 min。该阶段 SRB 的初始速率常数 k_p 75.98 mg g⁻¹ min^{-0.5}, 虽然这不是直接的定量关系, 但是可以相对说明在第一阶段 SRB 颗粒在初始阶段以物理吸附为主, 也就是说在该阶段 SRB 的代谢活性在吸附 Ni²⁺ 中的贡献还不大。第二阶段 SRB 颗粒的初始吸附速率为 49.07 mg g⁻¹ min^{-0.5}, 说明在 45 min 后, SRB 的代谢活性开始明显影响颗粒对 Ni²⁺ 的吸附。

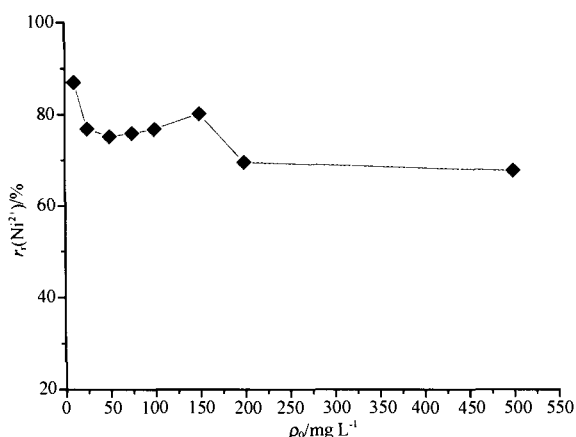


图 4 不同 Ni²⁺ 初始浓度的去除率 [r_t(Ni²⁺)/%]
Fig.4 Ni²⁺ removal rate [r_t(Ni²⁺)/%] over initial concentration range of 10 ~ 1 000 mg/L

$$k_p = q/t^{1/2} \quad (3)$$

k_p 是颗粒内速率常数 (mg g⁻¹ min^{-0.5})。

海藻酸钙固定 SRB 菌群颗粒吸附 Ni²⁺ 的颗粒内扩散动力学过程如图 3 所示。从图 3 可以看出, 整个吸附过程中 SRB 颗粒与 Ni²⁺ 之间为非线性关系, 说明整个吸附过程有包括边界层扩散和颗粒内扩散在内的多种吸附机制参与。从曲线转折点看, SRB 颗粒吸附 Ni²⁺ 经历了两个阶段的边界层扩散和颗粒内扩散。表 2 给出了 SRB 吸附 Ni²⁺ 的速率常数。

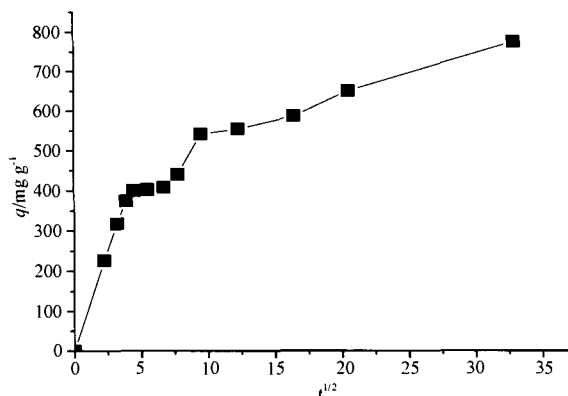


图 3 海藻酸钙固定 SRB 菌群颗粒吸附 Ni²⁺ 的颗粒内扩散
Fig.3 Plot for the intra-particle diffusion for Ni²⁺

从理论扩散方程看, 当颗粒内扩散是唯一决定吸附速率的作用过程, 则初始速率常数 k_p = C_{0n}, C₀ 为初始浓度, 其中 n = 1/2。然而, 在第一阶段, n 等于 1.054; 在第二阶段 n 等于 1.183。显然, 颗粒内扩散并非唯一的吸附机制和控制吸附速率的机制。

2.5 平衡吸附研究

海藻酸钙固定 SRB 菌群颗粒吸附 Ni²⁺ 的平衡吸附曲线如图 4 所示。结果表明, 在 Ni²⁺ 初始浓度为 10 ~ 500 mg/L 的范围内, 海藻酸钙固定 SRB 颗粒对水中 Ni²⁺ 的去除率在 67.9% ~ 87.0% 之间, 在吸附平衡一段时间后可观察到明显的单质硫, 说明 SRB 菌群在高浓度的 Ni²⁺ 溶液中依然具有良好的活性。

在正常情况下, 一种吸附剂的吸附容量取决于被吸附金属的平衡浓度。等温吸附方程通常也就是对这两类参数之间的相关性进行拟合。最常用的等温吸附方程是 Freundlich 等温吸附方程(4)和 Langmuir 等温吸附方程(5)。

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (5)$$

式中 q_e 是吸附容量 (mg/g 吸附剂), q_m 为最大吸附容量 (mg/g 吸附剂), C_e 是被吸附物质的平衡浓度 (mg/L), k、n 和 b 为常数。

表 3 列出了 SRB 颗粒吸附水中 Ni²⁺ 的 Langmuir 方程和 Freundlich 等温方程及其常数和相关系数。研究结果表明, 在 35 ℃, Ni²⁺ 在 10 ~ 500 mg/L 浓度范围内, 海藻酸钙固定 SRB 混合菌群吸附 Ni²⁺ 既符合 Langmuir 方程也符合 Freundlich 方程

Langmuir 方程中的 q_m 高达 931.9 mg/g (干 SRB 颗粒), 比现有的一些文献中报道的各种生物吸附剂吸附重金属的 q_m 都要高很多, 其原因有二: 一是文献中报道的各种生物吸附剂多为死的生物质, 它们对重金属的吸附主要是物理化学吸附, 而本研究中用海藻酸钙包埋的 SRB 混合菌群具有高的活性, 在吸附过

程中 SRB 能够将水中 SO_4^{2-} 通过代谢活动还原为 H_2S , H_2S 与溶液中的金属离子反应形成大量的硫化物沉淀; 二是文献中报道的生物吸附大多数为单一菌种对重金属的吸附, 而本研究为 SRB 混合菌群, 对重金属毒性等环境压力具有更强的缓冲能力, 使 SRB 菌群整体上具有高的代谢活性。

表 3 海藻酸钙固定 SRB 混合菌群的等温吸附方程和常数
Table 3 Isothermal equation and constants of Ni^{2+} sorption by SRB beads

| 模型 Model | 方程式 Equation | 常数 Constant | R^2 | SD | P |
|------------|-----------------------------------|--------------------------|-------|-------|---------|
| Freundlich | $Q_e = 0.066C_e^{0.712}$ | $k = 0.066, 1/n = 0.712$ | 0.953 | 0.112 | <0.0001 |
| Langmuir | $Q_e = 0.071C_e / (1 + 0.076C_e)$ | $q_m = 0.932, b = 0.076$ | 0.956 | 0.838 | <0.0001 |

3 结论

海藻酸钙包埋混合 SRB 菌群对 Ni^{2+} 具有良好的吸附性能, 其等温吸附行为既符合 Langmuir 等温方程也符合 Freundlich 等温方程, 最大吸附容量 q_m 高达 931.9 mg/g (干 SRB 颗粒), 是一种颇具应用前景的生物吸附剂。海藻酸钙包埋混合 SRB 菌群生物吸附 Ni^{2+} 的整个过程符合准二次动力学方程, 整个吸附过程可明显分为物理化学吸附期和生物沉淀期两个阶段。扩散动力学研究表明, 颗粒内扩散并非唯一的吸附机制和控制吸附速率的机制, 整个吸附过程有多种吸附机制参与。

References

- 1 Wang J. Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Proc Biochem*, 2002, **37**: 847 ~ 850
- 2 Huang JP, Huang CP, Morehar AL. Removal of heavy metals by fungal adsorption. In: Vernet JP ed. *Heavy Metals in the Environment*. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1991. 329 ~ 349
- 3 Cetinkaya DG, Aksu Z, Ozturk A. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Proc Biochem*, 1999, **34**: 885 ~ 892
- 4 Christopher J, Daughney JB. A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria. *Chem Geol*, 1998, **144**: 161 ~ 176
- 5 Wang JL (王建龙), Han YJ (韩英健), Qian Y (钱易). The research progress of adsorption of heavy metal ions by microorganisms. *Microbiology* (微生物学通报), 2000, **27** (6): 449 ~ 452
- 6 Veglio F, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 1997, **44**: 301 ~ 316
- 7 Utgikar VP, Tabak HH, Haines JR, Govind R. Quantification of the toxic and inhibitory impact of heavy metals on mixed cultures of sulfate-reducing bacteria. *Biotechnol Bioeng*, 2003, **82** (3): 306 ~ 312
- 8 Benner SG, Blowes DW, Ptacek CJ. Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Appl Geochem*, 2002, **17**: 301 ~ 320
- 9 Allen J, Govind R, Tabak HH, Scharp R, Bishop D. Metal recovery and reuse from acid mine drainage. AIChE Annual Meeting, Technical Program, 1999. 241 ~ 249
- 10 Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, **24**: 1 ~ 39
- 11 Annadurai G, Krishnan MRV. Adsorption of acid dye from aqueous solution by chitin: Batch kinetic studies. *Indian J Chem Technol*, 1997, **4**: 213 ~ 222
- 12 McKay G, Ho YS. The sorption of lead (II) on peat. *Wat Res*, 1999, **33**: 578 ~ 584
- 13 McKay G, Ho YS. Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc Biochem*, 1999, **34**: 451 ~ 465
- 14 Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J Sanit Engn Div Am Soc Civ Eng*, 1963, **89**: 31 ~ 60