

育过程中防卫基因的差异表达^[13]。他们得出结论:防卫基因转录定位与丛枝的短暂特性是一致的。已克隆出的与 AM 菌根菌共生相关的植物防卫基因,在菌根形成后表达量均增加。

参 考 文 献

- [1] Harrison M J, Dixon R A. *Mol. Plant Microbe Interaction*, 1993, 6: 643~654.
- [2] Sanchez F., Padilla J E, Perez H., Lara M. *Annu Rev. Plant Physiol.*, 1991, 42: 507~528.
- [3] Calvet C, Pinochet J, Camprubi A, Fernandez C. *Mycorrhiza*, 1995, 5: 253~258.
- [4] 余叔文等主编. *植物生理与分子生物学*. 北京: 科学出版社, 1998, 770~783.
- [5] Franken P, Cradinger F. *Mol. Plant Microbe Interaction*, 1994, 7: 612~620.
- [6] Grandmaison J, Olah G M, Vancalsteren M R, and Furlan V. *Mycorrhiza*, 1993, 3: 155~164.
- [7] Burke RM, Cairney JWG. *New Phytol.* 1998, 139: 637~645.
- [8] Levine A, Tenhaken R, Dixon R et al. *Cell*, 1994, 79: 582~593.
- [9] Baker JC, Harrison GL, Glazener JA et al. *Plant Physiol.* 1995, 108: 353~359.
- [10] Slezacek S, Dumas-Gaudet E, Rosendahl S et al. *New Phytol.* 1999, 142: 517~529.
- [11] Mohr Uwe, Jurg Lange, Thomas Boller et al. *New Phytol.* 1998, 138: 589~598.
- [12] Lanfranco L, Vallino M, Bonfante P. *New Phytol.* 1999, 142: 347~354.
- [13] Gianinazzi-Pearson V. *Plant Cell*, 1996, 8: 1871~1883.

微生物吸附金属离子的研究进展

王建龙 韩英健 钱 易

(清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

关键词: 生物吸附, 金属离子

中图分类号: Q93 文献标识码: A 文章编号: 0253-2654(2000)06-0449-04

随着工业生产的不断发展,排放到环境中的含重金属离子的废水不论是从数量上还是从种类上都大大的增加了。一方面由于某些金属价格昂贵,另一方面,由于某些金属对生态环境、人体健康具有严重的危害性,因此如何有效地处理含重金属废水已经越来越引起环境保护工作者们的注意和重视。

传统的处理方法包括化学沉淀法、化学氧化还原法、离子交换法、膜处理法和电化学法等。但这些方法或因为处理效果不好,或因为经济上不可行,很大程度上限制了它们的实际应用价值。近年来,一种崭新的处理含金属废水的方法——生物吸附法以其高效、廉价的优点逐渐引起了人们的兴趣。所谓生物吸附法就是利用某些生物体本身的化学结构及成分特性来吸附溶于水中的金属离子,再通过固液两相分离来去除水溶液中金属离子的方法。

与传统的处理方法相比,生物吸附法具有如下的优点: (1)资金投入少,操作成本低; (2)操作的 pH 及温度范围宽(一般, pH 为 3~9, 温度为 4℃~90℃); (3) 高吸附速率, 高选择性; (4) 对稀溶液(1~100mg/L)的处理效果好。

1 生物吸附与生物累积

通常所说的生物吸附仅指非活性微生物生物的吸附作用,而活性微生物生物具有的去金属离子的作用一般称为生物累积。因此生物吸附过程不包括生物的新陈代谢作用和物质的主动运输过程,即使当利用活体生物作吸附剂时这些作用可能会同时发生。一般认为生物具有的吸附能力是与其细胞壁的结构、成分密切相关的。

收稿日期: 1999-09-24, 修回日期: 1999-19-27

生物吸附主要是生物体细胞壁表面的一些具有络合、配位能力的基团起作用,如巯基、羧基、羟基等基团。这些基团通过与所吸附的金属离子形成离子或共价键来达到吸附金属离子的目的。与此同时,金属有可能通过沉降或晶体化作用沉积于细胞表面,某些难溶性金属也可能被胞外分泌物或细胞壁的腔洞捕获而沉积^[1]。

生物累积主要是利用生物新陈代谢作用产生的能量,通过单价或二价的离子的离子转移系统把金属离子输送到细胞内部。由于有细胞内的累积,生物累积的去除效果可能比单纯的生物吸附好。但是,由于废水中要去除的离子大多是有毒、有害的重金属或放射性金属,他们会抑制生物的活性,甚至使其中毒死亡^[2],并且生物的新陈代谢作用受温度、pH、能源等诸多因素的影响,因此生物累积在实际应用中受到很大限制。而生物吸附由于与生物的新陈代谢作用无关,因此将细胞杀死后,经过一定的处理,使其具有一定的粒度、硬度及稳定性,可以便于贮存、运输和实际应用。

2 生物吸附剂

从操作可行性及经济性方面考虑,生物吸附剂应具备以下几个条件:(1)吸附和解吸速率快;(2)生产成本低,可重复使用;(3)具有理想的粒度、形状、机械强度,以便在连续流系统中应用;(4)与水溶液的两相分离应高效、快速、廉价;(5)具有选择性;(6)再生时吸附剂损失量小,经济上可行。

目前,研究人员所用的生物吸附剂有的来自于实验室规模的培养,有的来自于一些发酵工业的废弃微生物,还有的取自于自然的水体环境中(如马尾藻等),也有少数人用活性污泥做为生物吸附剂进行研究。

赵力等人^[3]研究了黑根霉菌丝体对铅的吸附,发现在适宜的条件下,饱和吸附量分别可以达到135.8 mg/g(未经处理)和121.1mg/g(明胶包埋)。Kratochvil等人^[4]利用固定床反应器研究了马尾藻(*Sargassum fluitan*)对铜离子的吸附,发现饱和吸附量可达61.5mg/g。

Bakkaloglu等人^[5]比较了5种有代表性的生物吸附剂—*Streptomyces rimosus*(细菌)、*Saccharomyces cerevisiae*(酵母)、*Penicillium chrysogenum*(真菌)、*Fucus vesiculosus*和*Ascophyllum nodosum*(藻类)、活性污泥—对不同金属离子的吸附能力。研究发现,A.

nodosum、*S. rimosus*、*F. vesiculosus*分别对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附能力最强,饱和吸附量可以达到25.6mg/g、9.07mg/g、2.85mg/g。并且研究中还发现,活性污泥对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 两种离子的饱和吸附量与其他几种微生物在同一数量级上,分别达到9.7mg/g和5.54mg/g。由于活性污泥来源广泛、廉价易得,这一结果说明活性污泥非常适合作为生物吸附剂使用。

3 生物吸附剂的预处理

在研究过程中,人们发现对生物吸附剂进行一些物理、化学上的预处理,如用酸、碱浸泡或加热煮等方法,可以不同程度的改变其吸附能力。

Ting等人^[6]对*Saccharomyces cerevisiae*吸附 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的性能进行了对比研究。发现经过预处理(加酸煮沸、加碱煮沸、高压蒸汽、甲醛浸泡)的酵母细胞的吸附能力增强了。没经过预处理的细胞的吸附量只有 $1.9\mu\text{mol } Zn^{2+} / g$ 和 $1.6\mu\text{mol } Cd^{2+} / g$,而经过预处理的细胞的吸附量增加到了 $2.2\sim 3.0\mu\text{mol } Zn^{2+} / g$ 和 $2.0\sim 2.8\mu\text{mol } Cd^{2+} / g$ 。Ting等人经过分析认为预处理使细胞的比表面积增大而导致了吸附量的增加。

吴涓等人^[7]通过研究白腐真菌对 Pb^{2+} 的吸附,发现经过碱处理的白腐真菌的吸附能力可以大大提高。在最佳条件下(0.1mol/L的NaOH溶液浸泡40min)吸附量可以达到23.66mg/g,较未经任何处理的白腐真菌的吸附量(16.06mg/g)大大提高。吴涓等人认为碱处理可以去除细胞壁上的无定形多糖,改变葡聚糖和甲壳质的结构,从而允许更多的 Pb^{2+} 吸附在其表面上。同时NaOH可以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NaOH还可以使细胞壁上的 H^+ 解离下来,导致负电性官能团增多,吸附量也会增大。

Matheickal等人^[8]发现*Durvillaea potatorum*经过预处理后(用 $CaCl_2$ 溶液浸泡后加热干燥)对 Cd^{2+} 的吸附量大大提高,达到了 $1.12\text{mmol} / g$,远高于其他一些吸附剂的吸附量($< 0.6\text{mmol} / g$)。并且通过强度试验、浸出性试验和膨胀性试验发现,经过预处理的微生物的物理稳定性也优于未经过处理的微生物,更适合实际操作的需要。

4 生物吸附的影响因素

影响生物吸附的因素很多,宏观上讲,包括生物吸附剂和被吸附的离子本身的物理化学性质以及操作的

各种环境条件。以下将介绍 pH 值、温度、离子强度等环境条件对生物吸附的影响。

4.1 pH 值 由于 H^+ 与被吸附阳离子之间的竞争吸附作用, 水溶液的 pH 值是影响饱和吸附量的主要因素。所谓竞争吸附作用就是说当溶液的 pH 值很低时, H_3O^+ 会占据大量的吸附活性点, 从而阻止阳离子与吸附活性点的接触, 导致吸附量的下降。但是 pH 值过高也不利于生物吸附, 原因是当 pH 值过高时, 很多金属离子会生成氢氧化物沉淀, 从而使生物吸附无法顺利进行。一般认为, 对大多数金属离子而言, 生物吸附的最佳 pH 范围为 5~9。

4.2 温度 研究表明, 虽然温度过高或过低都会使饱和吸附量略有降低, 但是总的来说温度对生物吸附的影响不如 pH 值那样明显。并且由于升温会增加运行成本, 因此在生物吸附过程中不宜采用高温操作。

4.3 离子强度 目标金属离子以外的其他金属阳离子对生物吸附的影响主要体现在竞争吸附效应上, 详细的介绍请参见下一节。溶液中的阴离子也会对生物吸附产生影响, 这主要是因为一些阴离子会与金属离子生成络合物, 从而阻止生物吸附剂对金属离子的吸附, 并且所生成络合物的稳定常数越大, 这种影响越明显。

5 竞争吸附

在实际应用中, 很少有只含一种金属离子的废水, 因此研究多种离子共存状态下的生物吸附性能非常必要。

由于生物吸附主要依靠生物吸附剂细胞壁表面上的化学基团来完成, 因此对一个含两种或两种以上的金属离子的溶液, 若不同种金属能被同一基团吸附, 则其间的竞争就会不可避免的发生, 这会导致某一种金属的吸附量较其单独存在时减少。若不同种金属被不同的化学基团吸附, 则某一种金属的吸附量较其单独存在时没有显著的变化。

Pearson 在 1963 年根据金属离子配位能力的不同将金属离子分为 3 类: A 类, 硬离子 (“hard” ions); B 类, 软离子 (“soft” ions); C 类, 边缘离子 (borderline ions)。一般来说, 硬离子, 如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等, 易与含有氧原子的配位基配合, 如 OH^- 、 HPO_4^{2-} 、 $RCOO^-$ 等。而软离子, 如 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等, 易与诸如 CN^- 、 $R-S^-$ 、 $-SH^-$ 、 NH_2^- 等含有原子和原子的配位基以共价键配合。边缘离子的配位能力介于上述二者之间。根据上

述理论, Tsezos 等人^[9]把金属离子两两组合成 5 组 (软-软、硬-硬、软-硬, 软-边缘, 硬-边缘), 进行了竞争吸附的系统研究。通过研究发现: (1) 同类金属离子间会发生显著的竞争吸附; (2) 不同类的金属离子间的竞争吸附效果不明显; (3) 其他类离子对边缘离子的吸附有一定影响。

牛慧等人^[10]利用非生长产黄青霉素研究了 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Au^{3+} 这 4 种金属离子对 Pb^{2+} 吸附量的影响。结果发现 Cu^{2+} 、 Au^{3+} 对 Pb^{2+} 的吸附量无影响, Cd^{2+} 的存在使 Pb^{2+} 的吸附量略有增加, 而 Zn^{2+} 的作用正相反。

吴涓等人^[7]的结论与上述结论有不一致的地方。他们研究了白腐真菌对 Pb^{2+} 的吸附, 发现 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 3 种离子当与 Pb^{2+} 共存时, 均会使 Pb^{2+} 的吸附量减少。

由于对多种离子间的竞争吸附研究还处于初级阶段, 特别是还没有一个较好的数学模型来描述它, 因此目前的研究多用做图的方法来表述。做图时根据情况分别可用二维或三维图形来进行。

若用二维图形, 一般横坐标表示为干扰离子的浓度, 纵坐标为干扰离子存在时被吸附离子的吸附量与被吸附离子单独存在时吸附量之比。干扰离子的浓度用吸附平衡时的浓度, 而不用干扰离子的初始浓度。

对两种离子的体系也可用三维图形来表示其竞争吸附的效果。X、Y 轴分别表示两种离子的平衡浓度, Z 轴表示两种金属离子的总吸附量。三维图形的一个显著的缺点是不适用于含 3 种或 3 种以上金属离子的体系。

从上面的介绍可以看出, 如何用多参数的数学模型来描述多种金属离子间的竞争吸附是目前生物吸附研究中的一个重要方向。

6 生物吸附动力学

就目前所见的资料来看, 对生物吸附动力学所进行的研究不是很多。有学者^[15, 25, 26]认为生物吸附过程可以分为两个阶段。第一阶段发生在细胞壁表面, 主要以物理吸附和离子交换过程为主。这一阶段进行的很快。第二阶段也称为主动吸附, 主要以化学吸附为主, 金属离子在这一阶段可以通过主动运输进入细胞内部。这一阶段要消耗细胞新陈代谢所产生的能量, 进行的很慢。

Raokarna 等人^[1]研究了 *Neurospora crassa* 对 Co^{2+} 的吸附。发现吸附开始 24h 后, 吸附量可以达到饱和吸附量的 90%~95%。在 48h 后, 吸附已经基本完成。Xie 等人^[12]研究了 *Z. ramigera* 对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附, 指出吸附过程在开始后的 15min 内可以完成 80%~90%。Brady 等人^[13]研究了 *Saccharomyces cerevisiae* 对 Cu^{2+} 的吸附。通过分析吸附量-时间关系曲线, 发现整个吸附过程分为两个阶段。第一阶段进行的相当快, 而第二阶段进行得很慢。特别当 Cu^{2+} / 吸附剂 < 100nmol / mg 时, 第二阶段根本不发生。据此, Brady 认为这两个阶段是相互独立的两个过程。

Philip 等人^[14]通过研究 *Pseudomonas aeruginosa* 对 Cu^{2+} 的吸附得出与 D. Brady 等人同样的结论。Philip 等人认为整个吸附过程(二个阶段)可以在 24h 内完成, 其中第一阶段主要是金属离子与细胞壁间的离子交换过程。Philip 还用肉眼观察了吸附后的细胞, 发现细胞内部确实有金属离子的存在, 这从另一个方面证实了第二阶段的存在。

Puranik 和 Paknikar^[15]用数学模型对吸附动力学做了定量的描述。这一数学模型是在如下两个假设的基础上建立起来的:

(1) 在吸附过程中, 金属离子浓度的变化显著; (2) 忽略吸附过程中发生的解吸, 即认为吸附是不可逆的。

Puranik 和 Paknikar 在上述假设的基础上, 认为剩余浓度与吸附时间有如下关系:

$$\frac{dC_t}{dt} = -K_r \cdot C_t \cdot [1 - \theta(t)], \quad \theta(t) = \frac{C_t - C_i}{C_i - C_{eq}}$$

其中, C_i —初始浓度; C_t —在 t 时刻的剩余浓度; C_{eq} —平衡浓度; K_r —速率常数;

另外, 从 $\theta(t)$ 的表达式可以看出, $1 - \theta(t)$ 的物理意义是: 在 t 时刻, 剩余的吸附活性点占总吸附活性点的百分比。

对上式积分可得:

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_i - C_{eq}} \right] = \ln \left[\frac{C_i}{C_i - C_{eq}} \right] + \left[\frac{C_{eq}}{C_i - C_{eq}} \right] K_r t$$

据上式, 画出 $\ln[C / (C - C_{eq})]$ 与 t 的关系曲线, 从斜率可以求得速率常数 K_r 。利用上述公式, Puranik 通

过研究 *S. cinnamomeum* 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附, 得出速率常数 K_r 分别为 0.2~0.4 和 2.3~3.1 L / mg(金属) min。

7 小结

从上面的介绍可以看出, 利用生物吸附方法去除重金属离子具有其他方法不可比拟的优点。但是由于这是一项崭新的技术, 还没有大规模应用于生产实践, 因此还需要环境科研工作者共同的努力, 争取在以下两个方面取得突破: (1) 生物吸附理论的研究; (2) 生物吸附应用于生产实践的研究, 为生物吸附法的大规模应用创造条件。

参 考 文 献

- [1] Arery S V. J Chem Tech Biotechnol, 1995, 62(1):3~16
- [2] 王保军, 杨惠芳. 微生物学通报, 1991, 18(6): 352~356.
- [3] 赵力, 张利. 离子交换与吸附, 1996, 12(5): 418~424.
- [4] Kratochvil D, Fourest E. Biotechnol Lett, 1995, 17(7):777~782.
- [5] Bakkaloglu I, Butter T J. Wat Sci Tech, 1998, 38(6): 269~277.
- [6] Ting Y P, Teo W K. Bioresource Technology, 1994, 50(2):113~117.
- [7] 吴涓, 李清彪, 邓旭等. 微生物学报, 1999, 39(1): 87~90.
- [8] Matheichal J T, Yu Q *et al.* Wat Res, 1999, 33(2): 335~342.
- [9] Tsezos M, Remoudaki E, Angelatou A. J Chem Tech Biotechnol, 1990, 48(1):29~39.
- [10] 牛慧, 许学书, 王建华. 微生物学报, 1993, 33(6): 459~463.
- [11] Raokarna R, Sajani L S, Mohan P M. Biotechnol Lett, 1996, 18(10):1205~1208.
- [12] Xie J Z, Chang H L, Kilbane J J. Bioresource Technology, 1996, 57(2):127~136.
- [13] Brady D, Duncan J R. Appl Microbiol Biotechnol, 1994, 41:149~154.
- [14] Philip L, Lyengar L, Venkobachar C. Int J Environ Pollution, 1995, 5(1):92~99.
- [15] Puranik P R, Paknikar K M. J Biotechnol, 1997, 55: 113~124.