

霉菌吸附污水中重金属的研究进展

林华山, 黄伟, 邱杨

(东莞出入境检验检疫局, 广东东莞 523072)

摘要: 霉菌吸附处理重金属污水是目前国内外研究较多的一种处理重金属废水的方法。本文分析了重金属污水污染特点及危害, 比较了重金属污水处理方法的优缺点, 综述了生物吸附法处理重金属污水概况、不同霉菌的吸附性能、影响霉菌吸附重金属的因素及霉菌吸附重金属机理。最后展望了霉菌吸附重金属的发展趋势。

关键词: 重金属; 污水; 霉菌; 生物吸附

文章编号: 1673-9078(2013)6-1447-1454

Biosorption of Heavy Metal Wastewater by Moulds

LIN Hua-shan, HUANG Wei, QIU Yang

(Dongguan entry-exit inspection and quarantine bureau of the PRC, Dongguan 523072, China)

Abstract: Biosorption of heavy metals by moulds was regarded as a effective method for treating heavy metal wastewater. In this review, biosorption of heavy metal wastewater was reviewed, including analyzing the characteristics and hazards of heavy metals in wastewater pollution, advantages and disadvantages of wastewater treatment methods, the adsorption properties of different molds, the factors that affect fungal adsorption of heavy metals and the mechanism of fungal adsorption of heavy metals.

Key words: heavy metal; wastewater; moulds; biosorption.

随着经济的快速发展, 污水大量的排放, 土壤和水源中重金属的积累不断加剧, 重金属已成为目前地表水和地下水重要的污染物之一。因此, 国内外有关学者都在积极探寻减少或清除对环境严重污染的重金属的方法。清除重金属的传统方法主要有化学沉淀法、离子交换法、电解法和膜分离技术。这些方法投资成本高, 操作管理麻烦, 一般只适用于重金属离子含量较高的情况, 并且存在二次污染, 不能很好的解决金属和水资源再利用的问题。生物吸附技术是近年来研究发现的一类新型、高效的清除废液中重金属的方法, 它与传统方法相比, 具有原材料来源丰富、品种多、成本低、吸附速度快、吸附量大、选择性好、设备简单和易操作等优点^[1]。因此, 自从1999年6月在西班牙召开“生物吸附国际会议”以来, 生物吸附处理污水已成为全世界利用生物技术处理污水重点开发的技术之一^[2-3]。

霉菌是发酵工业中一类重要的生产用菌, 酱油、腐乳、抗生素、酶制剂等许多重要的发酵产品均用霉

菌生产。霉菌作为生物吸附剂具有如下优势: (1) 廉价, 来源稳定, 量大, 易于获得。制药工业和酶工业遗弃的大量废菌体为霉菌吸附提供了稳定、廉价的来源。(2) 操作简单, 易于工业化。细菌制备吸附剂时, 菌种扩大培养后必须通过大量离心收集生物量, 操作麻烦。霉菌在扩大培养时, 形成均匀的菌丝球且生物量高, 易于收集。

1 重金属污染

地球表面约有70%以上的面积为水所覆盖, 但只有2.53%的水是供人类利用的淡水。湖泊、河流和浅层地下水等可直接开发利用的淡水资源, 只占淡水总储量的0.34%。随着经济的发展和人口的增加, 世界用水量也在逐年增加, 发展中国家约有10亿人喝不到清洁的水, 每年约有2500万人死于饮用不清洁的水。联合国预计, 到2025年, 世界将近一半以上的人口会生活在缺水或水域被严重污染的地区。水危机已经严重制约了人类的可持续发展。据估计, 全球每年释放到环境中的有毒重金属高达数百万吨, 其中镉3.9万吨, 铜14.7万吨, 汞1.2万吨, 铅34.6万吨。

1.1 重金属污水的污染特点

从环境污染方面所说的重金属, 实际上主要是指镉、铅以及类金属砷等生物毒性显著的重金属, 也指具有一定毒性的一般重金属如锌、铜、钴、镍、锡等。

收稿日期: 2013-01-23

基金项目: 质检公益性科技计划项目(201110036)

作者简介: 林华山(1976-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向食品、纺织品有毒有害物质检测

通讯作者: 邱杨(1960-), 女, 高级兽医师, 研究方向为进出口商品检验检疫

目前最引起人们注意的是汞、镉、铬等。重金属随污水排出时,即使浓度很小,也可能造成危害。

重金属污染的特点表现在以下几方面:

(1) 水体中的某些重金属可在微生物作用下转化为毒性更强的金属化合物,如汞的甲基化作用就是其中典型例子;

(2) 生物从环境中摄取重金属可以经过食物链的生物放大作用,在较高级生物体内成千万倍地富集起来,然后通过食物进入人体,在人体的某些器官中积蓄起来造成慢性中毒,危害人体健康;

(3) 在天然水体中只要有微量重金属即可产生毒性效应,一般重金属产生毒性的范围大约在 1~10 mg/L 之间,毒性较强的金属如汞、镉等产生毒性的质量浓度范围在 0.01~0.001 mg/L 之间。

1.2 重金属污水的危害

重金属的污染对人畜都有很大的危害^[4-5]。

常见重金属的主要危害下:

1.2.1 镉的危害

金属镉本身就是一种有毒物质,对小鼠的经口 LD₅₀ 为 72 mg/kg 体重,几乎所有的镉化合物都是有毒的。口服镉盐中毒潜伏期极短,经 10~20 min 即发生恶心、呕吐、腹痛、腹泻等症状。严重者伴有眩晕、大汗、虚脱、上肢感觉迟钝、麻木、甚至可能休克。口服硫酸镉的致死剂量仅为 30 mg 左右。吸收高浓度镉烟雾和蒸气,会发生类似流行性感冒的症状,严重时经一天多后会发生中毒性肺水肿或化学性肺炎,甚至呼吸困难、咯血,严重者一周内生命危险。镉的慢性中毒主要表现在肺气肿和肾脏损害,还可能损伤嗅神经。镉可使人身骨骼疼痛、腰痛,还可伴有肾结石、肝脏损害。

1.2.2 铅的危害

铅及其化合物都有毒性。铅化合物因其在液体中的溶解度、铅化合物颗粒的大小、化合物的形态不同而毒性不同。铅对人体很多系统都有毒性作用,铅主要通过呼吸道侵入人体或污染食物及水源之后再经消化系统侵入人体。侵入人体的铅再积蓄于骨髓、肝、脾、大脑及骨骼中,以后慢慢放出,进入血液,积存在软组织中,产生毒性作用。慢性中毒的特点是在齿根边缘与齿根中间出现蓝灰色或黑色的连续点(铅线)。急性铅中毒突出的症状是腹绞痛、肝炎、高血压、周围神经炎、中毒性脑炎及贫血,慢性中毒常见的症状是神经衰弱症。铅中毒引起血液系统的症状,主要是贫血和铅溶。除此之外,铅中毒还可以引起泌尿系统症状,一是铅大量侵入人体后会造造成高血压,二是引起肾炎。

1.2.3 铜的危害

一般认为铜本身毒性很小,在冶炼铜时所发生的铜中毒,主要是由于与铜同时存在的砷(As)、铅(Pb)等引起的。皮肤接触铜化合物,可发生皮炎和湿症,在接触高浓度铜化合物时可发生皮肤坏死。抛光工人吸入氧化铜粉尘,可发生急性中毒,症状为金属烟尘热。长期接触铜尘及铜烟的工人,常见呼吸系统症状。眼接触铜盐可发生结膜炎和眼睑水肿,严重者可发生眼浑浊和溃疡。

1.2.4 锌的危害

锌是人体必需的微量元素之一,正常人每天从食物中摄取锌 10~15 mg。肝是锌的储存地,锌与肝内蛋白结合成锌硫蛋白,供给肌体生理反应时所必需的锌。人体缺锌会出现不少不良症状,误食可溶性锌盐对消化道黏膜有腐蚀作用。过量的锌会引起急性肠胃炎症状,如恶心、呕吐、腹痛、腹泻,偶尔腹部绞痛,同时伴有头晕、周身乏力。误食氯化锌会引起腹膜炎,导致休克而死亡。

1.2.5 砷的危害

砷作为有较强毒性的元素,广泛存在于自然水体和人类的饮用水中。人长期饮用和食用含砷的水与食物,使砷元素在人体内积累而使人更易患癌症(如皮肤癌、肺癌、肝癌、肾癌、膀胱癌等)^[6]。砷中毒可能导致黑脚病、水肿、鲍恩病等。世界上许多国家人群的健康都受到砷毒的影响,以南亚和东南亚的孟加拉国、印度、台湾尤其严重^[7]。

2 重金属污水处理方法比较

治理重金属污染废水的方法包括物理的、化学的和生物的等各种方法,各种方法及其优缺点如表 1 所示。

3 生物吸附法处理重金属污水

生物吸附去除重金属主要是通过微生物胞外多聚物的-NH₂、-OH 和 PO₄³⁻等基团与重金属离子的络合作用。微生物具有巨大的比表面积,因而对重金属的吸附容量很大。国内外研究较多的生物吸附材料主要有酵母、霉菌、细菌、藻类^[8,9]等。电子显微镜分析表明,吸附后的重金属或在细胞壁表面(如啤酒酵母吸附 Pb),或在细胞内形成针状纤维(如假单胞菌 EPS-5028 吸附 Pb),或在细胞内形成团聚颗粒(如铜绿假单胞菌吸附 Ag)。

研究表明,某些微生物如细菌、真菌和藻类对重金属离子有很强的吸附能力,Kuhn 用海藻酸钠固定生枝动胶菌(*Zoococa ramigera*)后,该菌可以通过吸附去

含镉污水中 95.95%的镉^[10]。我国利用一种 SRV 菌株吸附电镀污水中的 Cu (246.8 mg/L), 其去除率高达 99.2%。

表 1 不同处理方法比较

Table 1 Comparison of different treatment methods

| 处理方法 | 优点 | 缺点 |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 化学沉淀法 | 快速、简单 | 运行费用高, 出水重金属离子浓度高和存在沉淀物二次污染 |
| 氧化和还原 | 无机化 | 需要化学试剂, 速率慢 |
| 活性炭吸附法 | 出水水质好 | 运行及材料费用高 |
| 离子交换法 | 处理效果好, 金属可以回收 | 对颗粒物敏感, 树脂价格较贵 |
| 电化学处理 | 可以回收金属 | 价格较贵 |
| 蒸发 | 出水水质好, 可以回收 | 能耗高、价格贵、产生污泥 |
| 反渗透 | 出水水质好, 可以回收 | 需要高压、膜容易堵塞、价格较贵 |
| 生物吸附法 | 来源丰富、操作简单、成本低、吸附速率快、处理效果好、不造成二次污染 | 不稳定 |

不少重金属是微生物正常生长的必需元素, 但是当重金属在微生物细胞内浓度过高时, 会对微生物产生毒性。微生物可通过细胞的表面富集与细胞膜成分的改变, 减小毒性的破坏。多年的研究表明, 生物法处理重金属污水主要通过生物吸附、生物转化两种不同生物化学过程^[11]。

生物吸附与微生物细胞壁结构、成分密切相关, 是通过物理化学作用将重金属吸附在胞外聚合物的结合位点上, 从而将重金属离子从污水中去除, 活体和死体微生物对重金属离子都有较强的吸附能力。由于微生物对重金属具有很强的亲合吸附性能, 有毒金属离子可以积累在细胞的不同部位或结合到胞外基质上, 或被轻度螯合在可溶性或不溶性生物多聚物上。一些微生物如蓝细菌、硫酸盐还原菌以及某些藻类, 能够产生胞外聚合物, 如多糖、糖蛋白等具有大量阴离子的基团, 与重金属离子形成络合物。

生物转化是通过活的微生物细胞的新陈代谢伴随着能量消耗进行的一个主动过程。一部分为较缓慢的生物作用所吸收, 最终积存在细胞原生质内: 一部分通过氧化、还原、甲基化和脱甲基化作用而改变其毒性, 从而形成了某些微生物对重金属的解毒作用。在真核微生物和一些原核微生物中发现的重金属结合肽(如 MTs), 是一类低分子质量的(6~7kDa)、富含半胱

氨酸(Cys)但不含芳香族氨基酸和组氨酸的蛋白质, 重金属进入细胞后, 可通过区域化作用分布在细胞内的不同部位, 体内可合成重金属结合肽。它们通过半胱氨酸残基上的巯基与重金属结合成无毒或低毒的络合物, 从而清除重金属的毒害^[12]。

4 不同霉菌的吸附性能

霉菌可以吸附除去多种有毒重金属(Pb、Hg、Cu、Zn、Cd、Co、Cr、Ni 等)、回收贵金属(Au 等)以及放射性核素(U、Th 等)。关于霉菌吸附重金属离子的条件、种类及容量, 对文献中的结果整理、列表, 如表 2 所示。Tae-Young Kim 等^[13]研究了 pH、温度等条件对酿酒酵母吸附铅、铜、镉等金属离子的影响, 结果表明, 真菌在处理重金属污水方面有着较大的应用潜力。

李清彪^[14]等研究了白腐真菌菌丝球形成的物化条件及其对铅的吸附。研究发现, 黄泡展齿革菌形成的菌丝球光滑均匀, 具有一定机械强度, 并对铅离子有较好的的吸附能力。

Ahluwalia 等总结了 2005 年以前真菌吸附水溶液中重金属离子的种类及吸附容量的情况^[15]。这些数值是在不同的研究条件下得到的, 所以仅能用于粗略的定性比较。

表 2 各种霉菌吸附重金属的条件、种类及吸附容量

Table 2 Biosorption capacity, conditions and category by different moulds

| 霉菌 | 重金属离子 | pH | 吸附时间/min | 离子起始浓度/(mg/L) | 吸附容量/(mg/g) |
|--------|---|----------|----------|---------------|----------------------------|
| 青霉菌 | Ni ²⁺ , Pb ²⁺ | 5.8 | | | 82.5, 116 |
| 东京根霉 | Ni ²⁺ , Cu ²⁺ | 6.0, 5.0 | 240, 360 | 40 | 16, 19 |
| 青霉菌 | Cd ²⁺ | | | 10 | 3.5 |
| 无根根霉菌 | Pb ²⁺ | 4.5 | | | 2.27 |
| 毛霉菌 | Cr ³⁺ | 4.0 | 30 | 3000 | 59.8 |
| 根霉菌 | Cd ²⁺ | 5.5 | 1440 | 393.5 | 63 |
| 曲霉菌 | Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ | 5.0 | 30 | 100 | 9.6, 7.0, 56.0 |
| 霉菌 HM6 | Cr ⁶⁺ | 1.0~2.0 | 120 | 50 | 18.5 |
| 米根曲霉 | Ni ²⁺ | 3.1~8.6 | 30 | 16.5 | 1.05~1.50 |
| 黑根霉菌 | Pb ²⁺ | 4.2 | 120 | 120 | 88 |
| 枝孢霉菌 | Cu ²⁺ | 5.0 | 120 | 20 | 14.62 |
| 鲁氏毛霉菌 | Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ | 6.0 | | 10 | 53.75, 53.85, 20.31, 20.49 |

5 影响霉菌吸附的因素

霉菌吸附重金属离子是一个复杂的过程, 吸附效果受霉菌种类、前处理办法、金属离子的物理化学性质和初始浓度、操作方法以及其它多种环境因素的影响。

5.1 霉菌的前处理

利用霉菌吸附重金属离子时, 在使用前一般需要进行预处理, 常用方法有: 洗涤、碎裂、无机盐活化、酸碱处理等。目的是: (1) 增加吸附剂的寿命和稳定性; (2) 使吸附剂表面去质子化, 活化吸附点; (3) 改善吸附剂化学性能^[6]。研究表明吸附前对霉菌进行预处理能有效提高重金属的吸附效率。碱处理可从细胞壁上除去无定形多糖, 改变了葡聚糖和几丁质的结构, 从而允许更多金属离子吸附在其表面, 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, 导致负电荷官能团增多, 吸附量也会增大。

Arzu Y Dursun^[7]将 *A. niger* 水洗后用 0.5 mol/L NaOH 浸泡, 再洗至中性, 在 60 °C 下干燥 24 h, 加去离子水在 8000 r/min 下匀质 20 min。实验结果与未经过处理的相比, *A. niger* 的吸附效果有显著的改善。Tamer Akar 等^[8]的实验也证实了用去污剂、NaOH、二甲基氧化物对 *A. flavus* 进行处理, 能大大提高它的吸附容量。但是并不是经预处理的霉菌吸附重金属离子的效果都提高, 有些处理反而使吸附效果下降。如 Sar 等发现用 HCl 浸泡后的 *Pseudomans aeruginosa* 的吸附能力没有明显改变。Galun 等发现经 HCl 处理后, *Penicillium* 对 Ni^{2+} 的吸附容量没有变化, 增强了对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附, 显著增强了对 Cd^{2+} 的吸附。

5.2 pH 值

由于 H^+ 与被吸附金属离子之间的竞争吸附作用, pH 值是影响霉菌吸附的重要因素。它能影响金属溶液的化学特性、生物官能团的活性和金属离子间的竞争环境中的酸碱度对霉菌的生长繁殖有很大影响, 霉菌适合于在偏酸性环境中生长, 最适 pH 范围为 3.0~6.0。A Chergui 等^[9]发现溶液 pH 值的变化极大地影响单位吸附剂的吸附量。当 pH 小于或等于 4 时, 龟裂链霉菌对重金属离子的吸附力很低, 这是因为酸的电离作用使金属离子随后才与吸附剂表面的负电荷基团(如羧基、磷酸基等)结合。当 pH 4.0~6.0 之间时, 吸附量上升。pH 6.0 时, 获得最大吸附量为 Cu^{2+} 30.5 mg/g, Zn^{2+} 29.6 mg/g 和 Cr^{6+} 29 mg/g。Kapoor 等^[20]用黑曲霉吸附 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Co^{2+} , 随着 pH 的增大, 离子的吸附容量也随着增加, pH 3.0 时表现为抑制, pH 3.0~4.0 时, 吸附容量增幅最大。pH 4.0 是吸附 Pb^{2+} 、

Cd^{2+} 、 Co^{2+} 的最适 pH 值, 而 pH 5.0 是 Ni^{2+} 的最适值。

梁峙等^[21]在研究米曲霉菌丝吸附 Pb^{2+} 时发现, 在培养过程中固定其它条件因素, 改变 pH 值, 可知 pH 2.5 时微生物的生长量为零; 在 pH 4.5~5.5 范围内吸附量较大; 在 pH 4.5 时吸附量最大; 此后生长量逐渐减少, 吸附率也逐渐下降。在实验过程中还观察到, 强酸性和强碱性条件对菌丝球的生长都有不同程度的抑制作用。这是因为 pH 影响微生物原生质膜所带电荷以及某些营养物质的分解和电离程度, 从而影响微生物对养分的吸收; 其次, pH 也影响霉菌细胞内的代谢作用和孢子的表面性能。董新姣等^[22]发现枝孢霉菌吸附铅离子时, pH 在 3.5~4.0 间吸附量都超过了 73.00 mg/g, 在 pH 为 4.0 的时候达最大吸附量 74.38 mg/g。在 pH 为 3.0 和 5.0 时, 吸附量分别降到 70.19 mg/g 和 69.31 mg/g。由于在低 pH 环境下一些官能团会质子化, 加上 H^+ 的竞争吸附会降低对 Pb^{2+} 的吸附量, 并且在低 pH 值条件下官能团, 如: $-COOH$, $-OH$ 也会阻碍铅的吸附。当 pH 升高时, 铅离子又会以微沉淀形态存在而阻碍对它的吸附。

5.3 溶液的重金属浓度

选取重金属离子的浓度为 25 mg/L~200 mg/L, *Aspergillus niger* 的吸附量随着 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的初始浓度的增加而增加。原因可能是静电交互作用使得低亲和力的位点增加。当 Cd^{2+} 的初始浓度超过 75 mg/L, Zn^{2+} 的初始浓度超过 150 mg/L, 不再有金属离子被吸附。刘长风等^[23]用霉菌菌丝球吸附 Cd^{2+} 时, 当 Cd^{2+} 为 20 mg/mL 时, 去除率为 90%, 而后随着浓度的增加去除率逐渐下降, 在浓度为 50 mg/L~150 mg/L 之间, 去除率几乎无变化, 稳定在 37% 左右, 当浓度超过 150 mg/L 时, 去除率则开始下降。

5.4 菌丝培养情况

霉菌菌丝培养情况直接关系菌丝球大小, 从而影响吸附效果。在霉菌培养中, 摇床转速对成球的影响很大, 一方面提高摇床转速可增大培养液的湍流程度, 降低传质阻力, 从而提高氧的转移速率; 另一方面过分剧烈的机械搅拌产生强剪切作用, 会使菌丝体变得较小, 相互之间缠绕得不很紧密, 因而造成菌丝球松散, 质地松。Tolga Bahadir 等^[24]用 0.045~0.063、0.063~0.090、0.090~0.125 三种球径的 *R. arrhizus* 吸附蓄电池工业废水中的 Pb^{2+} 。发现球径为 0.063~0.090 吸附效果较好。梁峙等研究米曲霉菌丝球对 Pb^{2+} 的吸附作用的实验结果表明, 在球径为 1.7 mm~1.8 mm 的条件下吸附率最高为 67.7%。

5.5 共存离子

Tamer Akar 等^[25]发现无论在金属离子混合物中还

是在非竞争条件下, *A. flavus* 对 Pb^{2+} 的吸附量总大于 Cu^{2+} 。张利等^[26]发现黑根霉吸附铅的过程中, 锌、铁与几丁质的配合作用与铅离子竞争几丁质上的活性位点, 使吸附 Pb^{2+} 的核心位点数目下降, 导致吸附铅的能力降低。共存离子的竞争作用从另一个方面再次说明了几丁质对 Pb^{2+} 的配合作用是黑根霉对 Pb^{2+} 吸附的主要原因。屠娟等^[27]发现 Cu^{2+} 的存在增加了黑根霉对 Cr^{6+} 的吸附, 这可能是由于 Cu^{2+} 竞争了细胞壁上的带负电基团, 使得 Cr^{6+} 阴离子更易与细胞壁上的活性位点结合。李清彪等^[28]研究白腐菌对废水中金属 Pb^{2+} 的吸附情况, 发现当在培养液中投加 Ca^{2+} 时, 白腐菌的菌丝对 Pb^{2+} 的吸附从 65% 增加到 90% 左右。

5.6 生物量

生物量也是决定金属离子吸附量的重要因素^[29]。随着生物量的上升, 金属离子的吸附量也会迅速增加, 到达平衡点后, 随生物量增加吸附容量迅速降低。即在给定平衡浓度下, 低生物浓度要比高生物浓度吸附更多的金属离子。在一定范围内, 重金属离子与吸附剂用量的比值越大, 则单位吸附剂的吸附量越大, 直至吸附饱和。但重金属离子与吸附剂用量比值的选取要兼顾重金属的有效去除和吸附剂的充分利用。适当提高该比值有利于吸附剂的有效利用。因此应选择一个适当的菌浓度。Mausumi Mukhopadhyay 等^[30]用前处理过的 *A. niger* 吸附 Cu^{2+} 时发现当生物量增加时, 每克微生物吸附金属离子的量下降, 最大的吸附量为 23.62 mg/g, Cu^{2+} 与 *A. niger* 用量的比值为 250:1000。这种现象是由于生物量的增加导致对结合点的干涉造成。Blanco et al^[31]、Fourest and Roux^[32]以及 Al-Askeh and Duvnjak^[33]等在他们的实验中也发现了相似的规律。Rajender Kumar 等^[34]发现当生物量由 0.004 g/mL 增加至 0.024 g/mL 时, *Aspergillus niger* 的吸附率由 72.13±1.86% 增加至 95.35±2.45%, *Aspergillus sydoni* 由 66.60±2.36% 增至 91.20±2.3%, 而 *Penicillium janthinellum* 则由 64.86±3.12% 增至 91.09±2.8%。之后吸附率增加缓慢。原因可能是当达到吸附平衡时, 微生物的单位吸附量达到最大, 小于这个值主要是静电作用, 共价效应大于这个值, 解吸作用会降低总的吸附量。被吸附的金属离子或者堵塞细胞表面的空隙或者离子之间发生凝聚, 降低活性位点的可用性。高的生物量产生富集作用会在外层形成屏蔽作用, 因此降低金属离子的吸附。

5.7 温度

温度对吸附过程也有一定的影响。温度对生物吸附的影响与其它因素相比, 不是那么明显。不同的生物吸附剂, 不同的吸附机制作用时, 温度对重金属吸

附量的影响有所不同。物理吸附作用通常是放热反应, 因此吸附量随温度的降低而增加。而化学吸附作用通常在高温下进行, 吸附量随温度的增高而增加。总的来说, 升温会增加运行成本, 考虑到操作条件和深度处理成本, 生物吸附过程中不宜采用高温操作。

6 霉菌吸附重金属机理

不少重金属是微生物正常生长的必需元素, 但是当重金属在微生物细胞内浓度过高时, 会对微生物产生毒性。微生物可通过细胞的表面富集与细胞膜成分的改变, 减小毒性的破坏。多年的研究表明, 生物法处理重金属污水主要通过生物吸附、生物转化两种不同生物化学过程^[35]。

吸附与霉菌细胞壁结构、成分密切相关, 是通过物理化学作用将重金属吸附在胞外聚合物的结合位点上, 从而将重金属离子从污水中去除, 活体和死霉菌对重金属离子都有较强的吸附能力。由于微生物对重金属具有很强的亲合吸附性能, 有毒金属离子可以积累在细胞的不同部位或结合到胞外基质上, 或被轻度螯合在可溶性或不溶性生物多聚物上。一些微生物如蓝细菌、硫酸盐还原菌以及某些藻类, 能够产生胞外聚合物, 如多糖、糖蛋白等具有大量阴离子的基团, 与重金属离子形成络合物。

生物转化是通过活的微生物细胞的新陈代谢伴随着能量消耗进行的一个主动过程。一部分为较缓慢的生物作用所吸收, 最终积存在细胞原生质内: 一部分通过氧化、还原、甲基化和脱甲基化作用而改变其毒性, 从而形成了某些微生物对重金属的解毒作用。在真核微生物和一些原核微生物中发现的重金属结合肽(如 MTs), 是一类低分子质量的(6~7 kDa)、富含半胱氨酸(Cys)但不含芳香族氨基酸和组氨酸的蛋白质, 重金属进入细胞后, 可通过区域化作用分布在细胞内的不同部位, 体内可合成重金属结合肽。它们通过半胱氨酸残基上的巯基与重金属结合成无毒或低毒的络合物, 从而清除重金属的毒害。

国内外对生物吸附机理的研究大多集中在细胞壁对重金属离子的吸附过程上。由于重金属离子本身的特性, 以及金属离子与细胞之间相互作用的复杂性, 许多现象还无法从机理上得到合适的解释。

生物吸附过程由两个阶段组成。首先是被动吸附, 在这个过程中, 细胞外多聚物、细胞壁上的官能团与金属离子结合。特点是快速、可逆, 不依赖于能量代谢。第二个过程为主动吸收, 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)相结合而转移至细胞内, 其特点是速度慢、不可逆, 与

细胞的代谢有关。

吸附机理因菌种、金属离子的不同而不同。活性的生物量既有表面吸附,又有主动吸收,非活性的生物量主要是依靠表面吸附。吸附机理主要有:表面络合机理、离子交换机理、氧化还原机理、酶促机理、无机沉淀。这些机理可以是单独起作用,也可与其他机理结合一起起作用,这取决于过程的条件和环境。

6.1 表面结合机理

微生物能通过多种途径将重金属吸附在其细胞表面。细胞壁是金属离子的主要积累场所细胞壁主要由甘露聚糖、葡聚糖、蛋白质和甲壳质组成,这些多糖中的氮、氧、硫等原子都可以提供孤对电子与金属离子配位。Teszos 和 Volesky^[36]通过电镜和 X-射线能谱仪分析,研究了非活性少根根霉对钍和铀的吸附,发现吸附了铀后的细胞壁上确实有某种物质存在,而在细胞内部和吸附前的细胞壁上未发现这些物质。还通过红外光谱分析比较了吸附前后的细胞壁,发现了表征钍-氮键振动的新的吸收带,认为是甲壳质上的氮和钍发生了络合作用这就证明了少根根霉吸附钍时确实发生了细胞壁与钍之间的作用。

6.2 离子交换机理

金属离子除了能与细胞壁上的负电性官能团络合而被吸附外有学者还提出了离子交换机理。Brady 等研究了非活性少根根霉对 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和的 Pb^{2+} 吸附,发现 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 从生物量上被交换下来进入溶液。金属离子的吸附量越大,释放出的 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量也越大。然而这些交换下来的离子总量与金属离子的总吸附量相比只是很小的一部分,说明离子交换并非主要吸附机理。Waihung. Lo 利用扫描电镜和 X 射线能量散射分析了 Pb^{2+} 和真菌 *Mucor rouxii* 相互作用的机理, X 射线能量散射光谱分析表明,钾和钙元素作为 *Mucor rouxii* 细胞壁的基本组成元素,在吸附 Pb^{2+} 的过程中,逐渐被取代而释放到溶液中,吸附 Pb^{2+} 后的能量散射光谱中出现了铅的谱峰,而钾和钙峰消失^[37]。

6.3 氧化还原机理

某些菌类本身具有氧化还原能力在其上的金属离子的价态使之变成挥发性和毒性都已改变了的物质。刘月英等进行了金霉素链霉菌废菌丝体吸附 Au^{3+} 的研究,发现随着菌体与 Au^{3+} 溶液接触时间的延长,在细胞壁和溶液中均出现不透明的金颗粒,这说明吸附在废菌丝体上的 Au^{3+} 被还原成了元素金^[38]。

6.4 酶促机理

非活性和活性的生物都能吸附重金属,活性生物细胞对金属的吸附与细胞上某种酶的活性有关。如啤

酒酵母中的磷酸酶能够将溶液中的重金属离子运输进入细胞内,液泡是细胞内金属积累的主要场所这种磷酸酶是通过在细胞培养过程中引入一种磷酸供体(如甘油磷酸酯)而产生的。

Kapoor 等^[39]认为黑曲霉吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 取代 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{2+} 在细胞表面上的位点,其机理符合离子交换模式。Tobin 等认为毛霉菌吸附 Cr^{2+} 时,细胞壁上的羧基是主要的吸附点,其它带负电的基团如硫磺基也有一定的吸附作用。Pagnanelli 等用曲霉菌吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Fe^{2+} ,当 pH 值为 3~5 之间时离子交换和表面络合反应起主要作用,而当 pH 值大于 5 时表面微沉淀则起主导作用。

7 展望

霉菌作为真菌的一类,在吸附重金属,处理工业废水中,以其来源丰富、品种多、成本低和吸附效果好等优势,正逐渐引起人们的重视。目前,用生物吸附法从工业废水中去除重金属的研究,美国等国家已初见成效。实验室采用固定化细胞体系已实现了连续操作,但离工业化还有一定的差距。

近几年国内应用现代分析手段如红外光谱分析、扫描电子显微镜、X 射线能量散射光谱等,在研究吸附机理上有一定突破,但大多停留在证实有金属沉积在细胞内,具体沉积在哪些位点,以什么状态沉积的,以及金属与细胞特定官能团结合的能量变化以及官能团结构和特性等问题的研究并不多。由于工业废水中重金属成分的复杂性以及多变性,其发展需要在重金属吸附的反应动力学和热力学特征作进一步的探讨,进一步揭示吸附机理、建立更好的吸附过程模型进行模拟、在生物吸附剂的再生和用真正的工业废水试验固定的生物量方面进行进一步深入研究。

霉菌吸附法的实用化面临严峻挑战,目前有两个发展趋势:

一种趋势是利用包括生物吸附在内的多种工艺过程的综合技术。由于死细胞的生物吸附难以实用化,并且对某些金属去除效果不好,因此,人们转向利用活细胞的生物吸附研究。综合利用各种生物过程,如吸附、还原、沉淀等^[40]。死细胞生物吸附工艺应用的困难促使人们采用联合工艺处理实际废水。希望能够综合利用多种微生物的混合生物吸附材料,结合吸附和沉淀过程以及其它物理化学工艺,联合处理实际复杂废水成为生物吸附中的一种发展趋势。利用活细胞的多种生命过程,甚至可以实现水体多种污染物在一个反应器内的同时去除,而且对于某些种类金属来说,死细胞难以有效吸附,活体菌却可以实现特异性

吸附。

另一个趋势是开发出类似于离子交换树脂的商业生物吸附剂,包括选择易获得或易培养的廉价生物材料、改善吸附剂的固定化技术、改善工艺操作条件、研究回用和再生等方法。大规模工业化培养,有助于降低吸附剂的成本。

参考文献

- [1] 张洪玲,吴海锁,王连军.生物吸附重金属的研究进展[J].污染防治技术,2003,16(4):53-56
- [2] Brinza L, Dring M J, Gavrilesco M. Marine micro and macro algal species as biosorbents for heavy metals [J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2007, 6(3): 237-251
- [3] 廖丽莎,李咏梅,顾国维.有机物生物吸附研究进展[J].四川环境,2007,26(2):96-100
- [4] 胡国良,张彩英.重金属对畜禽的危害及其防控[J].生物灾害科学,2012,35(1):93-96
- [5] 李韬.食品中常见有毒物质及危害概述[J].生物技术世界,2012,5:35,37
- [6] Boddu V M, Abburi K, Talbott J L, et al. Water Research [J]. 2008, 42(3): 633-642
- [7] Lin M C, Liao C M. Food and Chemical Toxicology [J]. 2008, 46(2): 701-709
- [8] Rafael Pardo, Mar Herguedas, Enrique Barrado, et al. Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas Putida* [J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 376: 26-32
- [9] JoAnn C Radway, Edward W Wilde, Michael J Whitaker, et al. Weissman. Screening of algal strains for metal removal capabilities [J]. Journal of Applied Phycology, 2001, 13: 451-455
- [10] K H, Kok M I A Karim, A Ariff. Bioremoval of cadmium, lead and zinc using non-living biomass of *Aspergillus flavus* [J]. Pakistan Journal of Biological Sciences, 2001, 4(7): 849-853
- [11] 陈明,赵永红.微生物吸附重金属离子的实验研究[J].南方冶金学院学报,2001,22(3):168-173
- [12] Liu Y G, Feng B Y, Fan T, et al. Study on the biosorption of heavy metals by fungi [J]. Journal of Hunnan University (Natural Sciences), 2008, 35(1): 26-29 (in Chinese)
- [13] Tae-Young Kim, Sun-Kyu Park, Sung-Yong Cho, et al. Adsorption of heavy metals by Brewery biomass [J]. Korean J. Chem. Eng, 2005, 22(1): 91-98
- [14] 李清彪,吴涓,杨宏泉.白腐真菌菌丝球形成的物化条件及其对铅的吸附[J].环境科学,1999,20(1):33-38
- [15] Ahluwalia S S, Goyal D. Microbial and plant derived bio-mass for removal of heavy metals from wastewater [J]. Bio-resource Technology, 2007, 98(12): 2243-2257.
- [16] 高伟,何少华,李红霞,等.真菌吸附法处理重金属废水[J].净水技术,2005,25(5):30-33
- [17] Dursun A Y. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger* [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 28(2): 187-195
- [18] Akar T, Tunali S. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(15): 1780-1787
- [19] Chergui A, Bakhti M Z, Chahboub A, et al. Simultaneous biosorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass [J]. Desalination, 2007, 206(1-3): 179-184
- [20] Kapoor A, Viraraghavan T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger* [J]. Bioresource Technology, 1997, 61(3): 221-227
- [21] 梁峙,周峰.米曲霉菌丝球对铅的吸附作用研究[J].食品工业科技,2003,24(8):37-39
- [22] 董新姣,俞林伟,朱聪.真菌对铜离子生物吸附的研究[J].城市环境与城市生态,2003,16(2):13-15
- [23] 刘长风,刘桂萍,高峰,等.霉菌菌丝球吸附 Cr^{6+} 的研究[J].化学工程师,2005,116(5):12-14
- [24] Bahadir T, Bakan G, Altas L, et al. The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 41(1-2): 98-102
- [25] Akar T, Tunali S. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2006, 97(15): 1780-1787
- [26] 张利,孔德领,屠娟,等.发酵废渣黑根霉菌对铅离子吸附机理的研究[J].离子交换与吸附,1996,12(4):317-323
- [27] 屠娟,张利,赵力,等.非活性黑根霉菌对废水中重金属离子的吸附[J].环境科学,1995,16(1):12-15
- [28] 李清彪,吴涓,杨宏泉,等.白腐真菌菌丝球形成的物化条件及其对铅的吸附[J].环境科学,1999,18(1):23-25
- [29] Sag Y, Kutsal T. Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*. Biochemical Engineering Journal [J], 2000, 6(2):

- 145-151
- [30] Mukhopadhyay M, Noronha S B, Suraishkumar G K. Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(9): 1781-1787
- [31] Blanco A, Sanz B, Llama M J, et al. Biosorption of heavy metals to immobilized *Phormidium laminosum* biomass [J]. *J Biotech*, 1999, 69(2-3): 227-240
- [32] Fourest E, Roux J C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1992, 37(3): 399-403
- [33] Al-Asheh S, Duvnjak Z. Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus carbonarius* [J]. *Biotechnol Prog*, 1995, 11(6): 638-642
- [34] Kumar R, Bishnoi N R, Garima, et al. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 135(3): 202-208
- [35] 陈明,赵永红.微生物吸附重金属离子的实验研究[J].*南方冶金学院学报*,2001,22(3):168-173
- [36] Teszos M, Volesky B. Copper biosorption by chemically treated *Micrococcus luteus* cells [J]. *Biotechnology and Bioengineer*, 1982, 24(2): 8-15
- [37] Waihung Lo, Hong chua, Kim-Hung Lam, et al. A comparative investigation on the biosorption of Lead by filamentous fungal biomass [J]. *Chemosphere*, 1999, 39(15): 2723-2736
- [38] 刘月英,傅锦坤,胡洪波,等.金霉素链霉菌菌丝体吸附金特性的表征[J].*科学通报*,2001,46(14):1179-1182
- [39] Kapoor A, Viraraghavan T. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: Effect of pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 1998, 63(2): 109-113
- [40] Malik A. Metal bioremediation through growing cells [J]. *Environment International*, 2004, 30(2):261-278