

# 细菌胞壁多糖对水体中低浓度 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的吸附研究\*

郭平<sup>1</sup> 康春莉<sup>1\*\*</sup> 李军<sup>1</sup> 郭鹏<sup>2</sup>

(吉林大学环境与资源学院 长春 130023)<sup>1</sup> (吉林燃料乙醇有限责任公司 吉林 132101)<sup>2</sup>

**摘要:** 室内模拟研究了长春市伊通河天然水环境中优势细菌胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  吸附, 结果发现: 胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附量分别在 pH 为 4.5、5.0 时最大; 且均分为两个阶段, 即当  $pH < 4.5$ , 对  $Pb^{2+}$  的吸附量与 pH 呈正相关, 当  $pH > 4.5$  时, 对  $Pb^{2+}$  的吸附量与 pH 呈负相关; 对  $Cd^{2+}$  的吸附量在  $pH < 5.0$  时与 pH 呈正相关, 在  $pH > 5.0$  时与 pH 呈负相关。温度对胞壁多糖吸附  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  影响不显著; 吸附体系在 8 h 达到吸附平衡。共存  $Cd^{2+}$  对胞壁多糖吸附  $Pb^{2+}$  影响显著, 而共存  $Pb^{2+}$  对吸附  $Cd^{2+}$  不显著。胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 热力学等温方程; 胞壁多糖吸附  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的动力学过程分为快速阶段和慢速阶段, 其中慢速阶段符合二级吸附速率动力学方程。

**关键词:** 天然水, 优势细菌, 胞壁多糖, 铅和镉, 热力学方程, 动力学方程

**中图分类号:** X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2004) 06-0062-06

## Adsorption of $Pb^{2+}$ and $Cd^{2+}$ Onto Polysaccharide of Dominant Bacterial Cell Wall in Natural Water\*

GUO Ping<sup>1</sup> KANG Chun-Li<sup>1\*\*</sup> LI Jun<sup>1</sup> GUO Peng<sup>2</sup>

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130023)<sup>1</sup>

(Jilin Fuel Alcohol Company Limited, Jilin 132101)<sup>2</sup>

**Abstract:** The adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions onto polysaccharide of dominant bacterial cell wall in natural water was studied. The polysaccharide of cell wall exhibited the highest  $Pb^{2+}$  uptake capacity at the initial pH value of 4.5, showed the direct correlation among 2.5 and 4.5, and showed the negative correlation among 4.5 and 7.0. The polysaccharide of cell wall exhibited the highest  $Cd^{2+}$  uptake capacity at the initial pH value of 5.0, showed the direct correlation among 2.0 and 5.0, and showed the negative correlation among 5.0 and 7.0. Temperature had no influence on the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ . The adsorption equilibrium was established in about 8 h and the adsorbed heavy metal ions had little change further with time. The equilibrium was well described by Langmuir and Freundlich isotherm models in the studied concentration range of  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ions. The kinetic processes of the adsorption included fast phase and slow phase, and the latter followed the second-order rate expression.

**Key words:** Natural water, Dominant bacteria, Polysaccharide of cell wall, Lead and cadmium, Thermodynamics equation, Kinetics equation

随着工业生产的发展, 进入水环境中的重金属种类和含量不断增加, 造成了水体污染, 破坏了生态环境、危害人体健康。因此如何有效地处理含有重金属的工业废水或天然水已经成为全世界关注的热点问题。处理含有重金属的废水或者天然水的方法很多, 生物吸附法就是利用某些生物体本身的化学结构及其成分特性吸附溶于水中的

\* 吉林省环保局资助项目 (No. 2001017)

吉林大学创新基金 (No. 403010123013)

\*\* 联系人 E-mail: kangchunli2002@163.com, Tel: 0431-8499792 (H)

收稿日期: 2004-02-22, 修回日期: 2004-05-16

低浓度重金属离子,通过固液两相分离除去水溶液中金属离子。在天然水环境中存在大量的细菌,这些细菌对金属阳离子均有很强的吸附性。特别是细菌的细胞壁能强烈吸附水体中的金属阳离子,这与细胞壁化学组成和结构有关<sup>[1]</sup>。细菌胞壁主要化学成分是多聚糖,多聚糖化合物表面有许多官能团,如羧基、磷酸基和羟基等,可以与金属离子相结合。国内外对细菌吸附重金属研究比较多,但是对细菌胞壁单一组分-胞壁多糖吸附低浓度重金属研究比较少。本文以长春市内的天然伊通河水中的优势细菌为对象,通过生物化学方法提取细菌胞壁多糖,室内模拟研究胞壁多糖对水环境中低浓度  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附,既揭示细菌胞壁对水环境中低浓度重金属的吸附机理及规律,又为扩大微生物吸附剂选择途径及利用生物技术处理低浓度的重金属废水或者天然水提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 优势细菌胞壁多糖的粗提和性质确定

在长春市伊通河天然水体中取水样,通过平板法确定伊通河水体中优势菌种。培养基为 5 g/L 牛肉膏, 10 g/L 蛋白胨, 5 g/L 氯化钠, 20 g/L 琼脂, 1,000 mL 蒸馏水, pH 7.0~7.2, 在  $1 \times 10^5$  Pa 灭菌 20 min。镜检细菌形状及革兰氏染色判断优势细菌类型。

将优势细菌纯化、扩大培养(28℃, 150 r/min)形成菌悬液。菌悬液高速离心(8,000 r/min, 0.5 h)后,收集离心管底部细菌,用煮沸的 2% KOH 溶液 ( $W_{\text{胞壁质量}}:V_{\text{KOH}} = 1:5$ , g/mL) 浸提 2 h<sup>[2]</sup>, 20% 的醋酸调节 pH 至 6~7 (防止溶液环境酸碱不当引起多糖降解或结构变化和去除胶状物等杂质的干扰), 用乙醇 ( $V_{\text{醋酸}}:V_{\text{乙醇}} = 1:2$ ) 沉淀溶液 12 h (因为醋酸钾在乙醇中的溶解度大于氯化钾或硫酸钾), 得到白色絮状沉淀<sup>[3]</sup>, 用乙醇、二次水将白色絮状沉淀多次洗脱,离心(8,000 r/min, 0.5 h), 最后得到胞壁多糖,配成多糖饱和溶液待用。采用常规方法测定多糖溶解度、pH<sup>[4]</sup>; 采用蒽酮法测定粗多糖饱和溶液中的糖总量<sup>[4]</sup>。

### 1.2 吸附实验

称取 10 mL 多糖饱和溶液于透析袋中,将其置于 200 mL 含有一定浓度的金属溶液(用  $NaNO_3$  调节溶液离子强度为 0.05 mol/(L·w)), 磁力搅拌平衡一定时间后,用原子分光光度计测量透析袋内外溶液中金属离子的浓度。重复两次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 细菌形态、类型及胞壁多糖的性质

经镜下观察和革兰氏染色发现,优势细菌形状为杆状,属于革兰氏阳性菌。革兰氏阳性菌的细胞壁主要成分为多糖复合物、磷脂类以及少量蛋白质<sup>[5]</sup>。

提取的胞壁多糖颜色呈黄白色,加热 70℃ 以上变为褐色;在沸水中易溶,在低浓度乙醇中微溶,在高浓度乙醇、丙酮中不溶;在空气中易吸潮;水溶液呈粘稠性, pH 为 6.5。粗多糖在 25℃ 时的溶解度为 60 mg (100 g  $H_2O$ ); 根据糖的标准曲线(图 1)求得饱和液中可溶性多糖的总量为 472  $\mu\text{g/mL}$ 。粗多糖的纯度为 78.7%。

### 2.2 pH 对胞壁多糖吸附 $Pb^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 的影响

pH 是影响微生物吸附重金属的一个重要因素。它既可以影响金属离子的溶解性和官能团离子状态影响生物对金属离子的吸附,又与金属离子竞争生物吸附剂表面的活

性位点<sup>6</sup>。Mameri<sup>7</sup>已经证明羧基和氨基是细胞表面的主要活性位点。

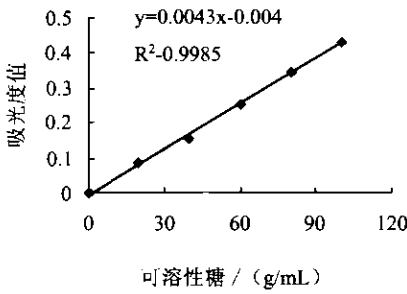


图1 可溶性糖标准曲线

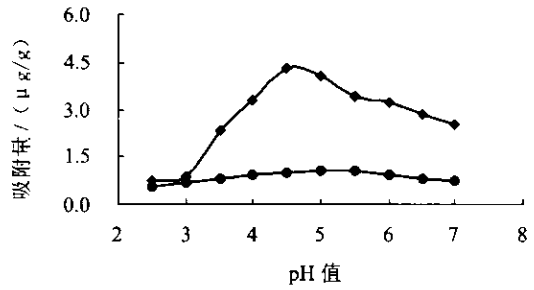


图2 pH对胞壁多糖吸附Pb和Cd的影响

◆ Pb, ● Cd

从图2可知，pH对胞壁多糖吸附Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的影响分为两个阶段。分别对这两个阶段的数据进行直线回归分析，获得回归方程分别为  $Y_{1Pb} = 19.117 X_{1Pb} - 43.707$ ,  $r_{1Pb} = 0.981$ ,  $Y_{2Pb} = -7.281 X_{2Pb} + 75.931$ ,  $r_{2Pb} = -0.989$ ;  $Y_{1Cd} = 1.765 X_{1Cd} + 2.627$ ,  $r_{1Cd} = 0.974$ ,  $Y_{2Cd} = -2.176 X_{2Cd} + 21.593$ ,  $r_{2Cd} = -0.998$ 。通过相关系数显著性检验发现吸附量与pH相关方程均达到显著水平。由此可见，pH为2.5-4.5之间时，pH对胞壁多糖吸附Pb<sup>2+</sup>的影响与pH呈显著正相关；pH为4.5时，对Pb<sup>2+</sup>的吸附达到最大(为4.3231 μg/g)；pH为4.5-7.0时，胞壁多糖对Pb<sup>2+</sup>吸附与pH呈显著负相关。pH为2.0-5.0之间时，pH对胞壁多糖吸附Cd<sup>2+</sup>的影响与pH呈显著正相关；pH为5.0时，对Cd<sup>2+</sup>的吸附达到最大(1.0816 μg/g)，pH为5.0-7.0时，胞壁多糖对Cd<sup>2+</sup>的吸附与pH呈显著负相关。

直线斜率反映pH对胞壁多糖吸附金属离子影响程度，直线斜率越大，pH对其影响越大。从胞壁多糖吸附Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>两个阶段的直线方程斜率可知：在两个阶段，pH对胞壁多糖吸附Pb<sup>2+</sup>的影响均比对吸附Cd<sup>2+</sup>的影响大；且对吸附Pb<sup>2+</sup>的影响在第一阶段比在第二阶段大，而对吸附Cd<sup>2+</sup>的影响在第一阶段比在第二阶段小。

产生上述现象得原因是：胞壁多糖对金属离子的吸附是一个动态过程。当溶液pH较低时，溶液中存在大量水合氢离子，它们很容易与胞壁多糖表面的一些活性位点(羧基和氨基等配位集团)相结合，限制了活性位点与金属离子的结合。随着pH升高，带有负电荷的配位基团逐渐暴露出来与带有正电的金属离子结合，引起胞壁多糖对金属离子的吸附量增加。当溶液pH升到一定值后，金属离子形成水合物或者与溶液的OH<sup>-</sup>结合成氢氧化物阻止了金属离子的吸附，引起胞壁多糖对Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>吸附下降。这种影响与金属元素的种类有关<sup>8</sup>。

### 2.3 温度对胞壁多糖吸附性能的影响

为了检验温度对吸附体系吸附能力的影响，对表1的实验数据进行显著性F检验，获得  $F_{Pb^{2+}} = 0.902$ ,  $F_{Cd^{2+}} = 0.0648$ ，而  $F_{0.05}(1, 6) = 5.318$ 。从显著性检验结果可知：温度对胞壁多糖吸附Pb<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的能力影响不显著。可能是胞壁多糖吸附经过生物化学处理后，在细胞壁上有活性的多糖和酶失去了活性。

表1 温度对吸附影响

金属离子	0	10℃	20℃	30℃	40℃					
Pb <sup>2+</sup> (C <sub>eq</sub> ) / (μg/g)	2.547	2.554	2.53	2.491	2.397	2.491	2.389	2.373	2.376	2.317
Cd <sup>2+</sup> (C <sub>eq</sub> ) / (μg/g)	1.83	1.816	1.624	1.608	1.585	1.634	1.529	1.586	1.526	1.543

### 2.4 热力学平衡模型

在吸附平衡研究中,描述吸附等温线的最常用的表达式是 Freundlich 方程和 Langmuir 方程。将实验数据(图3,4)与 Langmuir 和 Freundlich 吸附热力学方程进行拟合,获吸附常数及相关系数列于表2。从拟合的相关系数可知,在所研究的金属离子浓度范围内,胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附可以用 Langmuir、Freundlich 热力学方程表示。

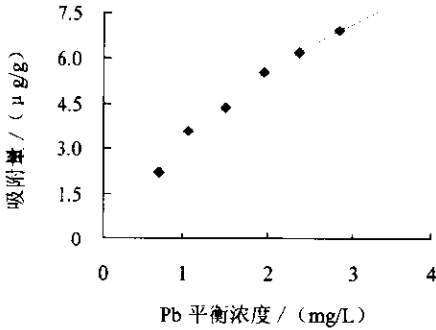


图3 胞壁多糖对 Pb 吸附热力学过程

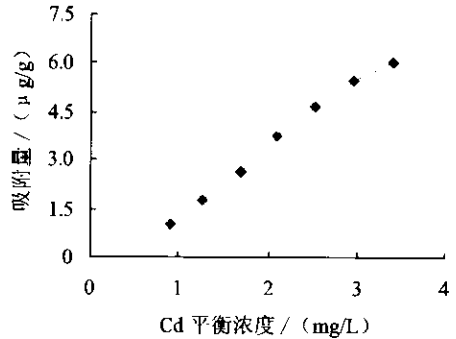


图4 胞壁多糖对 Cd 吸附热力学过程

表2 Freundlich and Langmuir 吸附常数及拟合相关系数

金属离子	Langmuir equation			Freundlich equation		
	$Q_{max}$	k	$r^2$	n	$K_F$	$r^2$
Pb	20.8333	0.1811	0.9903	1.3369	32.0775	0.9846
Cd	5.8824	0.1735	0.9814	1.3137	12.8204	0.9896

Langmuir 和 Freundlich 方程中的吸附常数反映吸附剂的吸附能力、吸附剂与金属离子结合稳定性、吸附受溶液金属离子浓度影响程度以及与吸附剂亲和力<sup>[9]</sup>。从表2可知,胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的最大吸附量分别为 20.8333  $\mu\text{g/g}$ 、5.8824  $\mu\text{g/g}$ , 且对  $Pb^{2+}$  的吸附能力大于对  $Cd^{2+}$  的吸附能力。k 是在特定条件下金属离子与吸附剂结合稳定性的量度, k 越大,表明两者结合越稳定; n 反映溶液金属离子浓度对吸附剂吸附能力影响程度, n 越大,则金属离子浓度对吸附能力的影响越大;  $K_F$  表明金属离子与体系吸附亲和力。可见,  $Pb^{2+}$  与胞壁多糖结合稳定性大于  $Cd^{2+}$  与胞壁多糖结合稳定性。胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附受溶液金属离子浓度的影响差异不显著。在水环境中胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  的亲合力比对  $Cd^{2+}$  吸附亲合力大,即  $Pb^{2+}$  比  $Cd^{2+}$  更容易被胞壁多糖吸附。此结论与 Pearson 的研究结果一致<sup>[10]</sup>。

### 2.5 吸附速率及动力学方程

吸附初期,胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附很快,大约 1 h 左右达到吸附平衡量的 65.13%、53.93%,之后吸附较慢,6 h 以后达到吸附平衡(图5)。可见胞壁多糖对金属  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  吸附分为快速阶段和慢速阶段,且大约 8 h 达到吸附平衡。不同生物吸附剂达到吸附平衡时间是不同的。例如,黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 对  $Pb^{2+}$  吸附达到平衡时间是 5 h<sup>[11]</sup>,而展齿革菌 (*Phanerochaete chrysosporium*) 对  $Pb^{2+}$  吸附在 1 h 达到平衡<sup>[12]</sup>。可能是因为影响吸附的因素很复杂,如生物吸附剂结构、官能团特性(如蛋白、多糖组成和表面活性位点,表面积与体积比等)和溶液初始金属离子浓度等因素均能影响对重金属的吸附。

为了探讨生物吸附机理和速率,采用 Lagergren<sup>[13]</sup> 的一级吸附速率动力学方程(简

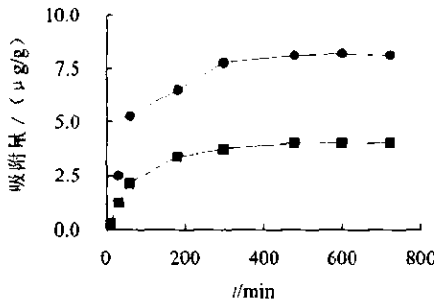


图5 胞壁多糖吸附量与时间关系

● Pb, ■ Cd

称一级吸附速率方程), 二级吸附速率动力学方程。

将  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  快速阶段和慢速阶段的实验数据分别与一级吸附速率方程和二级吸附速率方程进行拟和, 获得理论平衡吸附量及相关系数分别为,  $q_{1eqPb} = 12.1272$ ,  $r_{1Pb}^2 = 0.9936$ ,  $q_{2eqPb} = 8.7719$ ,  $r_{2Pb}^2 = 0.9974$ ;  $q_{1eqCd} = 6.3832$ ,  $r_{1Cd}^2 = 0.9999$ ,  $q_{2eqCd} = 4.3478$ ,  $r_{2Cd}^2 = 0.9999$ 。胞壁多糖对  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  吸附的实际平均平衡吸附量为  $q_{eqPb} = 8.1563 \mu g/g$ ,  $q_{eqCd} = 4.0565 \mu g/g$ 。虽然两个阶段与拟和方程的相关系数比较高, 但是比较实验获得的平均平衡吸附量与拟和方程获得的理论平衡吸附量发现, 对铅和镉吸附的快速阶段不能用一级吸附速率方程来表示, 而在慢速阶段均可以用二级吸附速率方程来表示。

### 2.6 金属离子共存对吸附性能的影响

实际上, 天然水体很少只含有一种重金属离子, 因此有必要研究多种离子共存对胞壁多糖吸附性能的影响。 $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  对环境 and 人体危害较大, 所以选择研究两者共存对胞壁多糖吸附性能的影响。从 6, 7 图可知,  $Cd^{2+}$  对胞壁多糖吸附  $Pb^{2+}$  影响较大,  $Pb^{2+}$  对胞壁多糖吸附  $Cd^{2+}$  的影响不显著。从共存离子与胞壁多糖吸附量拟和的直线方程斜率可得相同结论。因为直线斜率反映胞壁多糖对金属的吸附量随影响因子变化的量化关系, 胞壁多糖对金属  $Pb^{2+}$  的吸附量随着金属  $Cd^{2+}$  离子变化的变化量为 0.110, 胞壁多糖对金属  $Cd^{2+}$  的吸附量随着金属  $Pb^{2+}$  离子变化的变化量为 0.012。

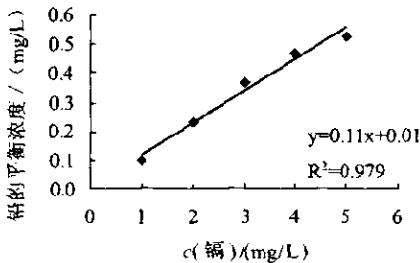


图6 镉对铅吸附的影响

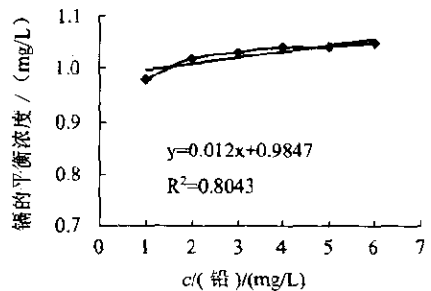


图7 铅对镉吸附的影响

当  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  共存时, 虽然  $Pb^{2+}$  比  $Cd^{2+}$  与活性位点配位能力强, 但是当两者竞争相同吸附活性位点时, 随着  $Cd^{2+}$  浓度增加,  $Cd^{2+}$  与活性位点结合的几率增加, 降低  $Pb^{2+}$  与活性位点的结合的几率, 所以  $Cd^{2+}$  对胞壁多糖吸附  $Pb^{2+}$  影响显著。 $Pb^{2+}$  与胞壁多糖上的配位基团亲和力比  $Cd^{2+}$  与配位基团亲和力大, 随着  $Pb^{2+}$  浓度增大, 胞壁表面活性位点与更多的  $Pb^{2+}$  结合, 限制活性位点与  $Cd^{2+}$  的结合, 所以  $Pb^{2+}$  对胞壁多糖吸附

$Cd^{2+}$  影响不显著。

### 参 考 文 献

- [1] Beveridge T J, Murray R G E. *J Bacteriol*, 1980, **141**: 876 ~ 887.
- [2] Spencer J F T. *Bioengineering*, 1973, **15** (1): 1 ~ 2.
- [3] 刘粮新, 陈宗道, 王光慈, 等. *重庆大学学报*, 1994, **17** (6): 43 ~ 48.
- [4] 白宗璋, 于涑琦, 田文勋, 等. *植物生理学(实验教程)*. 北京: 中国农业科技出版社, 1996.60 ~ 61.
- [5] 周德庆. *微生物学教程(第二版)*. 北京: 高等教育出版社, 2002.12 ~ 16.
- [6] Matheickal J T, Yu Q M, Woodburn G M. *Wat Res*, 1999, **33**: 335 ~ 342.
- [7] Mameri N, Boudries N, Addour L, *et al.* *Wat Res*, 1999, **33** (6): 1347 ~ 1354.
- [8] Nuhoglu Y, Oguz E. *Biochemistry*, 2003, **38**: 1627 ~ 1631.
- [9] Ridvan S, Adil D. *Biores Technol*, 2001, **76**: 67 ~ 70.
- [10] 王建龙, 韩英健, 钱 易. *微生物学通报*, 2002, **27**: 449 ~ 452.
- [11] Kapoor A, Viraraghavan T. *Biores Technol*, 1999, **70**: 95 ~ 104.
- [12] Yetis U, Dolek A, Dilek F B, *et al.* *Wat Res*, 2000, **34**: 4090 ~ 4100.
- [13] Aksu Z. *Biochem Eng J*, 2001, **7**: 79 ~ 84.