

三种处理重金属废水的生物方法*

Three Bio-technologies for Treating Heavy Metal Wastewater

沈 晴,解庆林,王敦球

Shen Qing, Xie Qinglin, Wang Dunqiu

(桂林工学院资源与环境工程系, 广西桂林 541004)

(Dept. of Resource & Environmental Engi., Guilin University of Tech., Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:综述处理重金属废水中微生物絮凝法、生物吸附法和植物修复法的机理、研究现状、特点及研究方向,认为利用这些生物方法处理重金属废水,具有原材料来源丰富、效率高、成本低、二次污染少等优点,但是,这些方法目前仍处于实验模拟研究阶段,其实用化和工业化还有待于进一步研究和开发。

关键词:重金属废水 生物絮凝 生物吸附 植物修复

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2005)02-0122-05

Abstract: The basic principles of the bio-technology in the treatment of heavy metal wastewater are introduced. The analysis methods including microbiological coagulation method, bio-sorption method and phytoremediation technique are discussed in mechanism, application, characters, the present situation and development of the bio-technology. The biological method has advantages of abundant material source, high efficiency of removal, low disposal cost as well as less second pollution. But it is still at lab test stage and needs to be more studied.

Key words: heavy metal wastewater, microbiological coagulation, bio-sorption, phytoremediation

近年来,随着经济的快速发展、废水的大量排放、土壤和水源中重金属积累的加剧,使得重金属的污染也日益严重。由于重金属易通过食物链而生物富集,严重威胁了生物和人体健康。如何有效地治理重金属污染已成为世界关注的热点课题之一^[1]。采用传统的物理方法、化学方法处理含重金属离子废水都因为操作过程繁琐且具有二次污染而不够理想,尤其是当重金属离子浓度较低时,往往由于操作费用和原材料成本相对较高而难以投入实际应用。而借助微生物或植物的絮凝、吸收、积累、富集等作用去除废水中重金属的生物技术(生物絮凝、生物吸附、植物修复等),以其原材料来源丰富、成本低廉等优势而倍受关注^[2]。目前,用生物方法处理无机重金属离子废水的技术正在积极的研究和试用中。

1 生物絮凝法

生物絮凝法是利用微生物或微生物产生的代谢物,进行絮凝沉淀的一种除污方法^[2]。微生物絮凝剂是微生物自身产生的、具有高效絮凝作用的天然高分子物质。它主要由多糖、蛋白质、DNA、纤维素、糖蛋白、聚氨基酸等高分子物质构成,分子中含有多种官能团,能使水中胶体悬浮物相互凝聚沉淀,其絮凝能力与絮凝剂的分子量、分子结构、形状及其所带基团有一定的关系。

1.1 生物絮凝的絮凝机理

目前较为普遍接受的絮凝机理是“架桥作用”。该机理认为絮凝剂大分子表面具有较高电荷或较强的亲水性和疏水性,如氨基、羧基、羟基等,能与颗粒通过离子键、氢键和范德华力同时吸附多个胶体颗粒,在颗粒间产生“架桥”现象,形成一种网状三维结构而沉淀下来,从而表现出絮凝能力。

1.2 生物絮凝剂的研究

美国、日本等国家对微生物絮凝剂进行了大量

收稿日期:2004-11-22

修回日期:2005-02-24

作者简介:沈 晴(1971-),女,四川成都人,硕士研究生,主要从事水污染控制研究。

*教育部优秀青年教师资助项目(教人司 2002-350)。

的研究,已取得初步的研究成果,但我国在此方面的研究尚处于实验室阶段^[3]。

到目前为止,已开发出对重金属有絮凝作用的微生物有细菌(*Bacteria*)、霉菌(*Mould fungus*)、放线菌(*Actinomycetes*)、酵母菌(*Yeast*)和藻类(*Algae*)等12个品种。马军等^[4]以硫酸盐还原菌(*Sulfate reducing bacteria*, SRB)为生物絮凝剂探讨了处理含铬工业废水的效果,得出了最佳工艺条件为:pH值7.5~8;水温10℃以上;最高进水Cr⁶⁺浓度100mg/L;活性菌浓度0.8‰~1.2‰、反应时间16min。

改性天然高分子絮凝剂由于原料来源广泛、价格低廉、无毒、易于生物降解、无二次污染等特点,显示了良好的应用前景。改性天然有机高分子絮凝剂按其原料来源可分为碳水化合物类、甲壳素类。在碳水化合物类中,淀粉改性絮凝剂的研究尤为引人注目^[5]。其它如魔芋葡甘聚糖磷酸酯絮凝剂、丹宁絮凝剂、木素絮凝剂等都具有不错的絮凝效果^[6]。而用甲壳素类的壳聚糖絮凝剂处理水中的重金属离子,主要是通过改性壳聚糖高分子与重金属离子发生反应,形成絮体或者是由壳聚糖絮体吸附、螯合水中的Cu²⁺、Hg²⁺、Ag⁺、Au³⁺等重金属离子,有时两种作用兼而有之^[7]。陈天等^[8]利用壳聚糖为絮凝剂回收模拟工业废水中Pb²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺,在离子浓度是100mg/L的200ml废水中加入10mg壳聚糖,处理后溶液中Cr³⁺、Cu²⁺浓度都小于0.1mg/L, Pb²⁺浓度小于1.0mg/L,得到令人满意的结果。

1.3 生物絮凝法的特点及研究方向

用生物絮凝法处理废水安全、方便、无毒、无二次污染,它克服了无机高分子和合成有机高分子絮凝剂本身缺陷,最终可实现无污染排放^[9]。微生物絮凝剂絮凝范围广、絮凝活性高,生长快、絮凝作用条件粗放,易于实现工业化。

今后的研究方向为:通过遗传工程、驯化或构造出具有特殊功能的菌株;降低培养基成本、优化培养条件;改进微生物絮凝剂的结构和理化性质的测试方法;深入研究絮凝机理,利用基因和生物工程技术提高微生物絮凝剂的性能;研究微生物絮凝剂与传统絮凝剂的复合;加强微生物絮凝剂的应用研究,以及对工业化生产条件进行优化等。

2 生物吸附法

生物体借助化学作用吸附金属离子称为生物吸附^[2]。其吸附机理较为复杂,许多学者对此进行了大

量的研究^[10,11];生物吸附重金属离子主要包括静电吸引、络合、离子交换、微沉淀、氧化还原反应等过程。

生物吸附的影响因素有很多,一般认为pH值、温度、吸附剂粒径大小、化学预处理、吸附时间、重金属离子初始浓度等因素对吸附效果都有影响^[12]。

2.1 生物体的固化

生物材料的固定化是生物吸附技术应用中的重要环节,是工程化应用的需要^[12]。它是利用载体通过物理或化学方法将微生物吸附剂经预处理固定后,使吸附剂吸附机械强度和化学稳定性增强、使用周期延长、可以提高废水处理的深度和效率、减少吸附-解吸循环中的损耗。因此,在选择合适的细胞固定化载体时,应考虑载体具有微生物无毒、性质稳定、传质性能良好、强度高、寿命长、价格低廉等特点。常用的固定化技术主要包括:载体结合法、交联法、包埋法等^[12]。

2.2 生物吸附剂的研究

2.2.1 细菌和真菌

目前报道的吸附剂产生菌多为细菌、真菌,主要原因在于它们的吸附容量较大。研究发现,不同的菌株在不同的培养基中吸附金属离子的能力不同。因此,在筛选菌株时,选择适宜的培养基非常重要^[13]。

朱一民等^[14]通过对细胞表面带负电荷较多的丝状原核生物*Mycobacterium phlei*菌株的研究发现,该菌株对水溶液中重金属离子吸附选择性顺序为:Pb²⁺>Zn²⁺>Cu²⁺>Ni²⁺;在10min内均达到吸附平衡;pH值对吸附过程影响较大,在pH值3.0~4.0时,*M. phlei*菌株对这4种金属离子吸附效果最好;温度升高对Pb²⁺、Ni²⁺和Cu²⁺的吸附过程不利。

黄民生等^[15]研究认为曲霉菌体(*Aspergillus*)的最佳培养时间为72h,吸附的最佳pH值为5.5,温度为30℃,时间为1h。使用稀碱溶液对曲霉菌体(*Aspergillus*)进行浸泡预处理后,可提高对重金属的吸附去除效果;而使用稀酸、乙醇水溶液以及蒸馏水对菌体浸泡后,明显降低了重金属的去除效果。Na₂CO₃和EDTA溶液,可以有效地将重金属从曲霉体上解吸下来,从而达到重复利用菌体作为吸附剂的目的。

Siegel等^[16]比较了几种微生物对几种重金属的最大吸附量顺序,根霉(*Rhizopus*)是Pb²⁺>Zn²⁺>Cd²⁺>Cu²⁺,真菌*P. oligistatum*菌株则是Zn²⁺>Cu²⁺>Cd²⁺>Pb²⁺。另据Chander等^[17]的报道,专

性微生物区系能促进重金属参与微生物体的组成,因而向污染土壤接种专性微生物能促进微生物吸收重金属。

2.2.2 藻类

藻类对重金属也有很强的富集能力,一些研究发现,非活性海藻对铅、铜、锌、镍、镉、银、汞、铀、金和钴等都有很好的吸附能力^[18]。

常秀莲等^[18,19]以活性和非活性状态海藻(*Algae*)作为生物吸附剂,通过对分别属于褐藻门(*Phaeophyta*)、绿藻门(*Chlorophyta*)、红藻门(*Rhodophyta*)的6种海边常见大型海藻对重金属离子进行吸附比较实验,当镉离子浓度较低时,其吸附容量排列顺序为:海黍子(*Sargassum kjellmanianum* Yendo) > 海带(*Laminaria japonica*) > 孔石莼(*Ulva pertusa*) > 节荚藻(*Lomentaria hakodatensis*) > 刺松藻(*Codium fragile*) > 内枝藻(*Entocladia wittrockii*),海黍子的吸附量高速为181mg/g。

陈勇生等^[20]报道盐泽螺旋藻(*Spirulina subsala*)和啤酒酵母菌(*Saccharomyces cerevisiae*)对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 3种重金属离子有明显的吸附,其中前者无论在吸附量,还是在吸附强度上都明显大于后者。2种生物吸附剂对重金属离子的吸附选择性顺序都是 $\text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$,且盐泽螺旋藻对 Cd^{2+} 具有很强的吸附能力。

2.3 生物吸附法的特点与研究方向

生物吸附法具有如下特点:(1)在低浓度下,金属可以被选择性地去除;(2)节能、处理效率高;(3)操作的pH值和温度条件范围宽;(4)易于分离回收重金属;(5)吸附剂易再生回用;(6)能利用从工业发酵工厂及废水处理厂中排放出大量的微生物菌体,用于重金属的吸附处理,在废物利用的同时也解决了重金属污染的净化问题。因此,生物吸附技术在处理重金属污染和回收重金属方面有广阔的应用前景。

但目前生物吸附技术还只是处于经验、实验室阶段,在实用化和工业化应用中还存在着许多问题有待研究解决:微生物细胞吸附重金属的机理如何;基因工程技术怎样构建具有较强吸附能力或特异性能吸附金属能力的微生物;怎样选择合适的材料和固定化技术;如何完善吸附柱或流化床的工艺等诸多问题都需要做更加深入、细致的研究。

3 植物修复法

依据美国国家环保局的定义,广义上的植物修

复技术是指利用植物提取、吸收、分解、转化或固定土壤、沉积物、污泥或地表、地下水中有毒有害污染物技术的总称^[21]。目前有关植物修复技术仍主要集中在无机污染(重金属和类金属)的植物修复上。

3.1 植物修复的机理

与重金属污染植物修复有关的内容包括植物萃取、植物稳定、植物挥发、根系过滤和种苗过滤。

3.1.1 植物萃取

植物萃取是利用能(或超)积累重金属的植物将土壤中的重金属吸收、沉淀和富集并搬运到植物的可收割部位,随后收割并集中处理,连续种植这种植物,使土壤中的重金属含量降低到可接受水平^[22]。植物萃取技术的关键是要求所用植物具有生物量大、生长快和抗病虫害能力强的特点,并具备较强的富集多种重金属的能力。

3.1.2 植物稳定

植物稳定是利用植物根系的一些特殊物质使土壤中的污染物转化为相对无害物质的一种方法^[23]。其中包括分解、沉淀、螯合、氧化还原等多种过程。例如:铅可与磷结合形成难溶的磷酸铅沉淀在植物根部,减轻铅的毒害;六价铬可被还原为毒性较轻的三价铬^[24]。

3.1.3 植物挥发

植物挥发是利用植物根系分泌的一些特殊物质或微生物使土壤中的汞、硒转化为挥发形态以去除其污染的一种方法^[22]。如烟草能使毒性大的二价汞转化为气态的汞^[25],洋麻可使土壤中47%的三价硒转化为甲基硒挥发去除^[26]。植物挥发要求被转化后的物质毒性要小于转化前的污染物质,以减轻环境危害。

3.1.4 根系过滤

根系过滤是利用植物根系过滤沉淀水体中重金属的过程^[23]。例如水科植物浮萍(*Duckweed*)和水葫芦(*Eichhornia crassipes*)可有效吸收清除水体中的镉、铜和硒^[27,28]。

3.1.5 种苗过滤

种苗过滤是利用植物种苗去除水中的重金属。种苗对水中重金属的去除作用较根的去毒作用更强,代表了第二代植物修复技术用于含重金属废水处理的发展方向^[29]。陆生植物具有更发达的根系,将幼小的陆生植物种苗用于水体中重金属的去除会更加有效^[30]。

3.2 植物修复的研究

Brown等^[31]水培种植遏蓝菜(*Thlaspi*

goesingense) 发现,其地上部分的 Zn、Cd 含量分别达 33600 mg/kg、11401 mg/kg(干重)时,植物尚未表现中毒症状。Baker 等^[32]调查发现,生长在污染土壤的野生遏蓝菜地上部分 Zn 含量为 13000~21000 mg/kg,他们的盆栽试验也证明该植物有很强的吸收、转运和积累 Zn、Cd 能力,他们预算,连续种植该植物 14 茬,污染土壤中 Zn 含量可从 440mg/kg 降低到 300mg/kg(欧共体规定的标准),而种植萝卜需种 2000 茬。

韦朝阳等^[33,34]在我国境内发现一种能从土壤中大量富集砷、并具有植物修复功能的超富集植物——蜈蚣草(*Pteris vittata*)。还发现其它若干种植物对砷也具有极强的耐性和不同程度的富集能力,如剑叶凤尾蕨(*Pteris ensiformis*)、苕麻(*Boehmeria nivea*)叶等。

陈英旭等^[35]利用萝卜(*Radish*)根系为材料对环境重金属铅、镉的富集修复作用进行了研究。结果表明,根系对镉的吸附吸收富集过程要比铅缓慢;活根对溶液中镉和铅的去除净化作用比干根强;镉铅复合处理时,根系对溶液中镉、铅存在竞争吸附、拮抗或协同的吸收作用,导致根系对镉和铅的吸附能力下降,但实验时间超过 36h 后会使得根系对铅的吸收能力有所增强。

范修远等^[36]认为利用水生植物可净化重金属污水,目前应用得较多的是人工湿地技术和氧化塘工程。人工湿地常用的植物为水生或半水生的维管植物,如破铜钱(*Hydrocotyle sibthorpioides* Lam)、水芹菜(*Oenanthe javanica*)等。它们能在水中长期的吸收铅、铜和镉等金属;氧化塘常用的植物为水葫芦(*Eichhornia crassipes*),水芹菜(*Oenanthe javanica*),黑麦草(*Lolium perenne* L.),香蒲(*Typhaceae* sp.)等,经定期收割,达到去除重金属的目的。若采用氧化塘和人工湿地结合处理的方法,可以利用多种植物,在不同季节对污水进行净化,达到更好的净化效果。

3.3 植物修复法的特点与研究方向

植物修复技术与其他的技术相比具有技术和经济上的双重优势,实施较简便、成本较低^[37]和对环境扰动少。种植植物不仅可以净化和美化环境,而且在清除土壤中重金属污染物的同时,可以从富含金属的植物残体中回收贵金属,取得直接的经济效益。缺点是治理效率较低,不能治理重污染土壤。由于 1 种植物只吸收 1 种或 2 种重金属,难以全面清除土壤中的所有污染物^[33]。而施加有机螯合剂虽能

增强对重金属的富集能力,却可能会造成有毒元素地下的渗漏,形成潜在的污染风险^[38],且增加了运行成本。

总之,植物修复技术作为一种新的污染治理替代技术已被证明具有极大的潜力和市场前景,但目前植物修复技术大多停留于实验室模拟研究阶段,许多研究是根据盆栽试验估算出相应的植物修复潜力,因此植物修复技术从实验室走向产业化应用还需时日。

今后研究方向为:继续寻找和培育新的超富集植物;对超富集植物(尤其是某些新发现的超富集植物)深入开展有关重金属富集机理的研究;深入研究超富集植物修复污染土壤和水体的过程及其调控机理,以进一步推动植物修复技术的产业化。

4 结束语

综上所述,由于生物技术处理重金属废水具有效率高、成本低、二次污染少等优点,近年来在含重金属废水处理领域引起了人们普遍的关注,并进行了广泛的研究,取得了一定的进展。但目前该领域的大多数研究仍处于经验、实验室阶段,实现其实用化和工业化应用有待进一步的研究和开发。相信随着社会经济和生物技术的迅猛发展以及对环境质量要求的提高,生物处理技术必将在重金属废水处理中得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 陈承利,廖敏. 重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(10): 1-8.
- [2] 张建梅,韩志萍,王亚军. 重金属废水的治理和回收综述[J]. 湖州师范学院学报, 2002, 24(3): 48-52.
- [3] 张彤,朱怀兰,林哲. 微生物絮凝剂的研究与应用进展[J]. 应用与环境生物学报, 1996, 2(1): 95-105.
- [4] 马军,邱立平,郝醒华,等. 微生物絮凝法处理含铬工业废水中试研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34(5): 44-48.
- [5] 范洪波,赵爱玲,朱红星,等. 改性淀粉絮凝剂的研究[J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(3): 32-35.
- [6] 彭伟,周达江,谢家理. 改性天然高分子絮凝剂的研究与应用现状展望[J]. 四川环境, 2003, 22(1): 18-22.
- [7] 祝巨. 天然生物高分子絮凝剂的研究进展[J]. 浙江科技学院学报, 2003, 15(2): 97-101.
- [8] 陈天,汪士新. 利用壳聚糖为絮凝剂回收工业废水中蛋白质、染料以及重金属离子[J]. 江苏环境科学, 1996, (1): 45-46.
- [9] 胡勇有,高健. 微生物絮凝剂的研究与应用进展[J].

环境科学进展, 1999, 7(4): 24-29.

- [10] Roig M G. Biochemical process for the removal of uranium from acid mine drainages[J]. Water Research, 1997, 31(8): 2073-2083.
- [11] Williams C J, Aderhold D, Edyvean R G J. Comparison between biosorbent for the removal of metal ions from aqueous solutions[J]. Water Research, 1998, 32(1): 216-224.
- [12] 邱廷省, 唐海峰. 生物吸附法处理重金属废水的研究现状及发展[J]. 南方冶金学院学报, 2003, 24(4): 65-69.
- [13] 陈明, 赵永红. 微生物吸附重金属离子的试验研究[J]. 南方冶金学院学报, 2001, 22(3): 168-174.
- [14] 朱一民, 魏德洲. *Mycobacterium phlei* 菌对重金属 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附规律[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24(1): 91-93.
- [15] 黄民生, 施华丽, 郑乐平. 曲霉对水中重金属的吸附去除[J]. 上海环境科学, 2002, 21(2): 89-92.
- [16] Siegel S M, Galun M, Siegel B Z. Filamentous fungi as metal biosorbents: a review[J]. Water Air Soil Pollut, 1990, 53: 335-344.
- [17] Chander K. Residual effects of zine, copper and nickel in sewage on microbial biomass in sandy loam[J]. Soil Biol Biochem, 1993, 25: 1231-1239.
- [18] 常秀莲, 王文华, 冯咏梅. 海藻吸附重金属离子的研究[J]. 海洋通报, 2003, 22(2): 39-44.
- [19] 常秀莲, 王文华, 冯咏梅. 不同海藻吸附重金属镉离子的研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(5): 432-439.
- [20] 陈勇生, 孙启俊, 王大力. 啤酒酵母菌、盐泽螺旋藻对重金属离子的吸附研究[J]. 上海环境科学, 1998, 17(7): 14-17.
- [21] USEPA. Introduction to Phytoremediation[R]. Washington; EPA/600/R 99/107, 2000.
- [22] 骆永明. 金属污染土壤的植物修复[J]. 土壤, 1999, 5: 261-265, 280.
- [23] 张太平, 潘伟斌. 根际环境与土壤污染的植物修复研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(1): 76-80.
- [24] Salt D E, Blaylock M, Kumar P B A N, et al. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. Bio/Technology, 1995, 13: 468-474.
- [25] Meagher R B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants[J]. Current Opinion on Plant Biology, 2000, 3(2): 153-162.
- [26] Banuelos G S, Ajwa H A, Mackey B, et al. Evaluation of different plant species used for phytoremediation of high soil selenium[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(3): 639-646.
- [27] Zayed A M, Gowthaman S, Terry N. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants I: Duckweed[J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(3): 715-721.
- [28] Zhu Y L, Zayed A M, Qian J H, et al. Phytoremediation of trace elements by wetland plants II: Water hyacinth[J]. Journal of Environmental Quality, 1999, 28(1): 339-344.
- [29] 渠荣遴, 李德森, 杜荣骞. 水体重金属污染的植物修复研究(I)-种苗过滤去除水中重金属锌[J]. 农业环境保护, 2002, 21(4): 297-300.
- [30] 渠荣遴, 李德森, 杜荣骞. 低浓度含重金属废水的植物修复作用研究[J]. 现代仪器, 2003, 3: 32-34.
- [31] Brown G A, Elliott H A. Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil[J]. Water Air Soil Poll, 1992, 62: 157-168.
- [32] Baker A J M, Reeves R D, Hajar A S M. Heavy metal accumulation and tolerance in British population of the metal lophyte [J]. *Thlaspi caerulescens* J&C. Presl (Brassicaceae) New Phytol, 1994, 127: 61-68.
- [33] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属污染植物修复技术的研究与应用现状[J]. 地球科学进展, 2002, 17(6): 833-839.
- [34] 韦朝阳, 陈同斌. 高砷区植物的生态与化学特征[J]. 植物生态学报, 2002, 26(6): 695-700.
- [35] 陈英旭, 林琦, 陆芳, 等. 萝卜根系对环境重金属铅、镉富集的修复作用[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2000, 26(1): 61-66.
- [36] 范修远, 陈玉成. 重金属污染水域的植物修复[J]. 山区开发, 2003, 4: 41-43.
- [37] Mench M, Vangronsveld J, Lepp N W, et al. Physicochemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments [M]. In: Vangronsveld J, Cuninghame S, eds. Metal contaminated Soils: In Situ Inactivation and phytoremediation. New York: Landes Biosciences, Springer, 2000.
- [38] Lasat M M. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms[J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31: 109-120.

(责任编辑: 黎贞崇 邓大玉)