

内聚营养源固定化 SRB 去除硫酸盐和铬的研究

张鸿郭¹, 钟铿鏊¹, 林洁松¹, 吴梦杰¹, 温项斯¹, 陈光仕¹,
邓康蓝¹, 陈梓莹¹, 宫昌辰¹, 孙健², 罗定贵¹, 陈永亨¹

(1. 广州大学环境科学与工程学院 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室 广东省放射性核素污染控制与资源化重点实验室, 广东 广州 510006; 2. 广东工业大学环境科学与工程学院 环境健康与污染控制研究院, 广东 广州 510006)

摘要: 内聚营养源生物固定化技术对于缺乏营养源、存在重金属污染风险的水源地水质安全保障具有独特的意义。以聚乙烯醇和海藻酸钠为交联剂, 制备内聚蔗糖、葡萄糖、正丙醇、乙酸钠为营养源的固定化硫酸盐还原菌(SRB)小球。在 Cr^{6+} 初始浓度为 100 mg/L、 SO_4^{2-} 初始浓度为 200 mg/L 的条件下, 探讨不同内聚营养源对固定化 SRB 小球去除 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 效果的影响。结果表明: 内聚蔗糖、葡萄糖、正丙醇、乙酸钠的固定化硫酸盐还原菌能得到较好的 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 去除效果, 对 Cr^{6+} 的最大去除量分别达到 333.74、297.14、289 和 260.54 $\mu\text{g/g}$, 对 SO_4^{2-} 的最大去除量分别达到 1 553.60、1 375.64、1 374.46 和 1 267 $\mu\text{g/g}$ 。固定化小球去除 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 的最适营养源为蔗糖, 其对 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 的最高去除率分别达到 99.89% 和 98.65%。小球内羟基化合物、碳酸氢根离子和硫酸盐成分及其反应效果影响了内聚营养源包埋小球对 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 的去除。

关键词: 硫酸盐还原菌; 固定化; 营养源; 铬; 硫酸盐

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)21-0042-05

Effect of Internal Nutrient Sources and Mechanism of Chromium and Sulfate Removal by Immobilized SRB

ZHANG Hong-guo¹, ZHONG Keng-qiang¹, LIN Jie-song¹, WU Meng-jie¹,
WEN Xiang-si¹, CHEN Guang-shi¹, DENG Kang-lan¹, CHEN Zi-ying¹,
GONG Chang-chen¹, SUN Jian², LUO Ding-gui¹, CHEN Yong-heng¹

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Radionuclides Pollution Control and Resources, Key Laboratory for Water Quality Security and Protection in Pearl River Delta <Ministry of Education>, School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
2. Institute of Environmental Health and Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Microbial immobilization technology has a unique significance to the security of water sources which are encountering challenges such as heavy metal contamination and lack of nutrition

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51208022、51778156、41372248); 广东省科技计划项目(2014A020216042); 广州市珠江科技新星项目(2011061); 广州市科技计划项目(201607010318、201707010256); 广州大学 2017 年度大学生创新训练项目; 广州市教育局重大创新项目(13XT02)

通信作者: 陈永亨 E-mail: cyheng@gzhu.edu.cn

sources. Several kinds of immobilized beads of sulfate reducing bacteria (SRB) were prepared, which embedded several types of internal carbon sources including sucrose, glucose, *n*-propanol, and sodium acetate. The polyvinyl alcohol and the sodium alginate were used as crosslinking agents. With initial concentrations of 100 mg/L Cr^{6+} and 200 mg/L SO_4^{2-} , the removal efficiency of Cr^{6+} and SO_4^{2-} was discussed. It was demonstrated that great removal effect of Cr^{6+} and SO_4^{2-} was achieved when using internal carbon sources of sucrose, glucose, *n*-propanol, and sodium acetate. The maximum Cr^{6+} removal amounts were up to 333.74, 297.14, 289 and 260.54 $\mu\text{g/g}$, and the maximum SO_4^{2-} removal amounts reached 1 553.60, 1 375.64, 1 374.46 and 1 267 $\mu\text{g/g}$, corresponding to the carbon sources. The most suitable carbon source was sucrose, and the maximum removal rates of Cr^{6+} and SO_4^{2-} were 99.89% and 98.65%, respectively. The components of hydroxyl compound, bicarbonate ion, sulfate, and their effects on the beads affected the removal efficiency of Cr^{6+} and SO_4^{2-} by immobilized SRB.

Key words: SRB; immobilization; nutrient source; chromium; sulfate

重金属 Cr^{6+} 广泛存在于采矿、印染、电镀、皮革、冶金等废水中,每年有大量 Cr^{6+} 排入水体,其中矿产资源开采过程中排放的含铬废水已对水源地供水安全构成严重威胁^[1]。目前处理 Cr^{6+} 污染的方法主要有化学沉淀法、离子交换法、吸附法、化学氧化还原法、电解还原法等,但这些方法普遍存在处理成本高、可能导致二次污染的问题,难以满足水源地铬污染的防治需求^[2,3]。寻找一种对环境友好、条件温和、处理效率高的水源地铬污染防治方法是目前重金属铬处理领域的热点和难点课题。

硫酸盐还原菌(SRB)固定化是将 SRB 高度密集于一个有限空间内并使其保持一定活性的方法,具有处理效果好、利于固液分离、回收方便和抗重金属离子抑制能力强等优点^[4]。营养源是保障固定化菌群生长的关键因素,内聚营养源可保障活体细菌处理含金属废水的长效作用,避免外加营养源带来的二次污染,在低碳源水源地水质安全防护领域具有其他重金属防治技术不可比拟的优势,但目前关于营养源对固定化微生物影响的研究仍集中在外部营养源,内聚营养源对固定化菌群的影响研究极度匮乏,其对污染物的去除机制也欠缺深入研究^[5-9]。笔者拟采用在固定化小球中内聚等物质的量的蔗糖、葡萄糖、正丙醇、乙酸钠作为营养源,考察内聚不同营养源新型生物处理剂对 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 的去除效果,同时探讨固定化微生物小球对污染物的去除机制。

1 材料与方法

试验涉及的主要仪器有 PHS-25 型实验室 pH 计、HYG-A 全温摇瓶柜、YQX-II 厌氧培养箱、

SFC-01B 型电热恒温鼓风干燥箱、01J2003-04 型立式压力蒸汽灭菌器、H7650 型透射电子扫描显微镜、BRUKERTensor27 傅里叶变换红外光谱仪和日立 UV-2910 紫外分光光度计。

试验所使用的 SRB 是从长期处理含高浓度硫酸盐废水的上流式厌氧污泥床中筛选出来的可有效处理硫酸盐的优势菌株,试验用菌液浓度为 6×10^4 CFU/g。聚乙烯醇、海藻酸钠、二氧化硅、活性炭、硼酸、氯化钠、氯化钙、硫化钠、重铬酸钾、硫酸钠、氢氧化钠等均均为国产分析纯。采用二苯卡巴肼分光光度法测定 Cr^{6+} 浓度,采用铬酸钡分光光度法测定 SO_4^{2-} 浓度。

采用包埋法对硫酸盐还原菌进行固定化,称取聚乙烯醇(PVA)3.6 g、海藻酸钠(SA)0.3 g、二氧化硅 1.8 g、碳酸钙 0.3 g 于烧杯中,加入 33 mL 无菌水,加热溶解到糊状,随后等待其冷却到 40 $^{\circ}\text{C}$ 左右,并迅速加入 0.1 mol 碳源(蔗糖、葡萄糖、正丙醇、乙酸钠)和 15 mL SRB 活性菌液混合搅拌,并用注射器吸取混合液,将混合液滴加到 2% 饱和硼酸氯化钙溶液中,交联 18 h 后取出成型小球,保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用^[10]。

2 结果与分析

称取内聚不同碳源的固定化 SRB 小球置于 Cr^{6+} 浓度为 100 mg/L、 SO_4^{2-} 浓度为 200 mg/L 的废水中,调节溶液 pH 值到 7.0,并置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 、200 r/min 的振荡器中处理,每隔一段时间取样测定溶液中 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 的浓度。

2.1 Cr^{6+} 的去除

4 种固定化 SRB 均表现出较好的 Cr^{6+} 去除效

果(见图1)。在48 h前,固定化小球球体本身和包埋细菌两方面的吸附作用使得 Cr^{6+} 的去除总体呈现逐步升高的趋势,但由于包埋细菌死亡解体, Cr^{6+} 外泄,导致48~72 h内 Cr^{6+} 去除量下降,狄军贞等在研究SRB代谢特性中也有相关报道^[11]。在72~96 h内,随着包埋小球内细菌生长量超过死亡量, Cr^{6+} 去除量又缓慢增加。此后由于包埋营养物的限制,细菌生长受限, Cr^{6+} 去除量最终趋于平衡。从图1可以看出,内聚不同营养源的包埋细菌去除 Cr^{6+} 的效果有所区别,内聚蔗糖、葡萄糖、正丙醇、乙酸钠的包埋小球对 Cr^{6+} 的最大去除量分别达到333.74、297.14、289、260.54 $\mu\text{g/g}$ 。

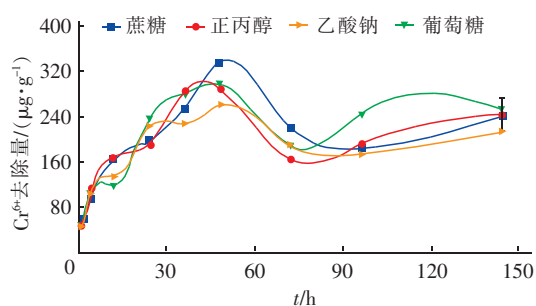


图1 内置不同碳源包埋小球对 Cr^{6+} 的去除量

Fig. 1 Removal amount of Cr^{6+} by beads embedded with different carbon sources

以蔗糖作为碳源时, Cr^{6+} 去除率最高达到了99.89%,而以正丙醇、乙酸钠和葡萄糖作为碳源时,对 Cr^{6+} 的最高去除率分别为95.53%、88.89%和97.01%,相比而言,以乙酸钠作为碳源固定化小球的 Cr^{6+} 去除率最低,包埋小球去除 Cr^{6+} 的最适碳源为蔗糖。

2.2 SO_4^{2-} 的去除

内聚蔗糖、葡萄糖、正丙醇和乙酸钠4种营养源小球对 SO_4^{2-} 的去除效果如图2所示。可以看出, SO_4^{2-} 和 Cr^{6+} 的去除趋势有所不同,在12 h内, SO_4^{2-} 去除速率较快,这可能和 SO_4^{2-} 易迁移到小球球体内有关,到24 h, SO_4^{2-} 去除量有所下降, SO_4^{2-} 较 Cr^{6+} 更易在球体内、外达到平衡,由于包埋细菌存在死亡和解体的情况,在菌体死亡量大于生长量时, SO_4^{2-} 去除量有所下降。随着细菌生长量增大, SO_4^{2-} 去除量在36 h后缓步增长,到96 h后才有所下降,主要是由于营养物的限制,导致包埋小球内SRB生长受限。 SO_4^{2-} 去除量直接受细菌生长的影响,而 Cr^{6+} 去除量不仅受到SRB生长的影响,还受死菌体

量等因素的影响,导致96 h后 SO_4^{2-} 去除量变化与 Cr^{6+} 有所区别。内聚蔗糖、葡萄糖、正丙醇、乙酸钠的包埋小球对 SO_4^{2-} 的最大去除量分别为1 553.60、1 375.64、1 374.46和1 267 $\mu\text{g/g}$ 。

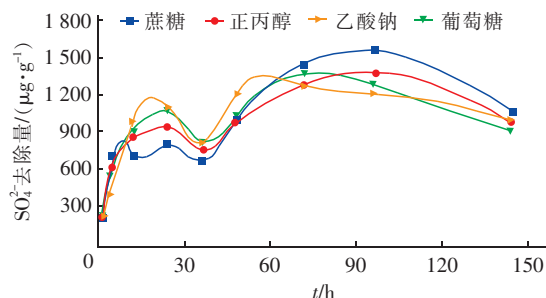


图2 内置不同碳源包埋小球对 SO_4^{2-} 的去除量

Fig. 2 Removal amount of SO_4^{2-} by beads embedded with different carbon sources

以蔗糖作为碳源时, SO_4^{2-} 最高去除率达到了98.65%,而以正丙醇、乙酸钠和葡萄糖作为碳源时,对 SO_4^{2-} 的最高去除率分别为93.59%、86.27%和95.51%,相比而言,以乙酸钠作为碳源固定化小球对 SO_4^{2-} 的去除率最低,同包埋小球去除 Cr^{6+} 的情况一样,包埋小球最适碳源为蔗糖。

3 固定化SRB处理机制探讨

内聚营养源固定化SRB去除重金属的途径主要有:①SRB还原 SO_4^{2-} 生成的 S^{2-} 与重金属作用生成难溶性物质^[12];②SRB体内还原酶的作用^[13];③溶液中pH值上升,生成氢氧化物沉淀^[14];④固定化小球对重金属的吸附作用。从试验结果可以看出,硫酸盐还原和沉淀作用发挥了重要的作用。

固定化细菌处理废水前、后红外光谱显示,小球表面基团的大小和波数出现很明显的变化,波峰出现部分偏移且相对收敛。在3 200~2 500 cm^{-1} 处的波峰属于细胞壁上羟基化合物的伸缩振动,固定化细菌上有羟基反应,发生强度因包埋物质的不同而有所不同,变化幅度大小依次为蔗糖>葡萄糖>正丙醇>乙酸钠,这与包埋小球最适碳源为蔗糖、最差为乙酸钠的结论相似,红外光谱也显示羟基化合物在小球去除 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 过程中发挥了重要作用。在2 920 cm^{-1} 附近的波峰可解释为固定化细菌上碳氢化合物不对称和对称的伸缩振动,处理废水后,峰值变弱,说明碳酸氢根离子发生了反应,变化幅度最大的是蔗糖、最弱的是乙酸钠,表明乙酸钠为营养源的包埋小球碳酸氢根离子反应相对较弱,而

蔗糖为营养源的包埋小球碳酸氢根离子反应相对较强,碳酸氢根离子在小球去除 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 过程中发挥了一定的作用。处理废水后,包埋乙酸钠的小球在 $1\,795\text{ cm}^{-1}$ 处的弱峰消失,而包埋其他3种物质的小球却没有这个现象出现,乙酸根被分解,有研究表明以乙酸为底物的硫酸盐还原率远低于以醇类为底物的硫酸盐还原率,这也是内聚乙酸钠小球对 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 去除率低的一个重要原因^[15,16]。 $1\,083\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了较强吸收峰,主要是由于硫酸根离子的伸缩振动,在 $450\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 附近的波峰发生转变且部分波峰消失,表明硫酸根离子由于硫酸盐还原作用而减少^[17]。红外光谱显示羟基化合物、碳酸氢根离子和硫酸盐成分及其反应效果直接影响到 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 的去除。

固定化小球扫描电镜显示(见图3),在处理废水前固定化小球密实且有皱褶,可防止重金属对小球内部菌体的侵害,具有一定的稳定性,这点从固定化小球内细菌对铬毒性具有较强的耐受性得到了较为充分的反映;处理废水后,小球表面出现少许颗粒沉淀物,表明沉淀去除机制也发挥了一定的作用。

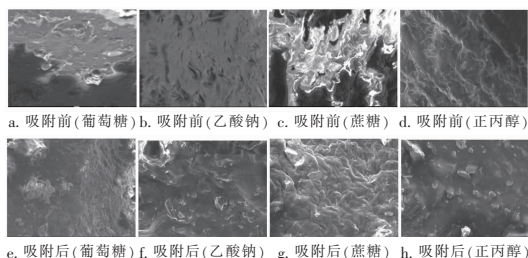


图3 内聚营养源固定化小球的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photo of immobilized SRB beads

4 结论

① 以 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 为去除指标,蔗糖、葡萄糖、正丙醇、乙酸钠作为固定化SRB内聚营养源时,固定化小球表现出较好的 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 去除性能,硫酸盐还原、吸附和沉淀作用发挥了重要作用。

② 内聚蔗糖、葡萄糖、正丙醇、乙酸钠的包埋小球对 Cr^{6+} 的最大去除量分别达到 333.74 、 297.14 、 289.26 、 $260.54\text{ }\mu\text{g/g}$,对 SO_4^{2-} 的最大去除量分别达到 $1\,553.60$ 、 $1\,375.64$ 、 $1\,374.46$ 和 $1\,267\text{ }\mu\text{g/g}$ 。固定化小球去除 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 的最适碳源为蔗糖。

③ 小球内包埋不同营养物会影响小球对污染物的去除效果,羟基化合物、碳酸氢根离子和硫酸盐成分及其反应效果直接影响到 Cr^{6+} 和 SO_4^{2-} 的去

除。小球表面存在少许难溶颗粒物质,颗粒物质成分还有待于进一步研究分析。

参考文献:

- [1] 王婷,刘文,李学钊,等. 钛酸盐纳米片光催化-吸附协同去除水中 Cr(VI) 和 Cr(III) [J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1777-1784.
Wang Ting, Liu Wen, Li Xuezhao, et al. Simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) by titanate nanosheets through photocatalysis combined with adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1777-1784 (in Chinese).
- [2] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review [J]. J Environ Manage, 2011, 92(3): 407-418.
- [3] 李福勤,杜佳,任志宏. 树脂基水合氧化锰深度吸附水中铅的性能研究 [J]. 中国给水排水, 2017, 33(1): 94-97.
Li Fuqin, Du Jia, Ren Zhihong. Advanced adsorption of lead from aqueous solutions by resin-supported hydrous manganese oxide [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(1): 94-97 (in Chinese).
- [4] Liu P W G, Jia W L, Li Y T, et al. The optimal combination of entrapped bacteria for diesel remediation in seawater [J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2015, 102: 383-391.
- [5] 苏宇,王进,彭书传,等. 以稻草和污泥为碳源硫酸盐还原菌处理酸性矿山排水 [J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1858-1863.
Su Yu, Wang Jin, Peng Shuchuan, et al. Rice straw and sewage sludge as carbon sources for sulfate-reducing bacteria treating acid mine drainage [J]. Environmental Science, 2010, 31(8): 1858-1863 (in Chinese).
- [6] Beech I B, Cheung C W S. Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions [J]. Int Biodeterior Biodegrad, 1995, 35(1): 59-72.
- [7] 徐卫华,刘云国,曾光明,等. 硫酸盐还原菌及其还原解毒 Cr(VI) 的研究进展 [J]. 微生物学通报, 2009, 36(7): 1040-1045.
Xu Weihua, Liu Yunguo, Zeng Guangming, et al. Sulfate-reducing bacteria and research progress of Cr(VI) reduction by sulfate-reducing bacteria [J]. Microbiology China, 2009, 36(7): 1040-1045 (in Chinese).
- [8] 潘响亮,王建龙,张道勇. 硫酸盐还原菌混合菌群胞外聚合物对 Cu^{2+} 的吸附和机理 [J]. 水处理技术, 2005, 31(9): 25-28.

- Pan Xiangliang, Wang Jianlong, Zhang Daoyong. Copper (II) sorption by EPS of mixed SRB population and mechanism[J]. Technology of Water Treatment, 2005, 31(9): 25-28 (in Chinese).
- [9] 狄军贞, 江富, 朱志涛, 等. 混合硫酸盐还原菌处理煤矿酸性废水的固定载体研究[J]. 中国给水排水, 2015, 31(7): 100-103, 108.
- Di Junzhen, Jiang Fu, Zhu Zhitao, et al. Study on combination of fixed carriers for mixed sulfate-reducing bacteria in treating acid mine drainage[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(7): 100-103, 108 (in Chinese).
- [10] 张鸿郭, 李猛, 周子倩, 等. 固定化 SRB 处理低浓度含铬废水[J]. 环境工程, 2016, 34(4): 20-24.
- Zhang Hongguo, Li Meng, Zhou Ziqian, et al. Treatment of the wastewater containing low concentration of chromium by immobilized SRB[J]. Environmental Engineering, 2016, 34(4): 20-24 (in Chinese).
- [11] 狄军贞, 江富, 朱志涛, 等. 玉米芯为碳源固定化硫酸盐还原菌污泥代谢特性[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1687-1692.
- Di Junzhen, Jiang Fu, Zhu Zhitao, et al. Metabolic properties of immobilized sulfate reducing bacteria sludge with corncob as carbon source[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(4): 1687-1692 (in Chinese).
- [12] Fude L, Harris B, Urrutia M M, et al. Reduction of Cr(VI) by a consortium of sulfate-reducing bacteria (SRB III)[J]. Appl Environ Microbiol, 1994, 60(5): 1525-1531.
- [13] Lovley D R, Phillips E J P. Reduction of chromate by *Desulfovibrio vulgaris* and its c_3 cytochrome[J]. Appl Environ Microbiol, 1994, 60(2): 726-728.
- [14] 李琛, 王星波, 安文辉. 硫酸盐还原菌在含铬废水处理中的应用[J]. 西部皮革, 2012, 34(2): 28-31.
- Li Chen, Wang Xingbo, An Wenhui. Application of sulfate reducing bacteria in chromium-containing wastewater treatment[J]. West Leather, 2012, 34(2): 28-31 (in Chinese).
- [15] Singh S K, Bansal A, Jha M K, et al. An integrated approach to remove Cr(VI) using immobilized *Chlorella minutissima* grown in nutrient rich sewage wastewater[J]. Bioresour Technol, 2012, 104: 257-265.
- [16] 刘广民, 任南琪, 王爱杰, 等. 产酸-硫酸盐还原系统中产酸菌的发酵类型及其与 SRB 的协同作用[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 782-788.
- Liu Guangmin, Ren Nanqi, Wang Aijie, et al. The fermentation type of acidogenic bacteria and their cooperation with SRB in an acidogenic sulfate-reducing reactor[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(5): 782-788 (in Chinese).
- [17] Cao J J, Jiang Z T, Xiong Z H, et al. Study on infrared spectra characteristics of fault particles of the sulfide deposit[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(4): 956-959.



作者简介:张鸿郭(1979-),男,江西上饶人,博士,教授,研究方向为水处理技术与环境功能材料。

E-mail: hgzhang@gzhu.edu.cn

收稿日期:2018-01-12

环境就是民生,青山就是美丽,蓝天也是幸福