

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.01.012

硅酸盐协同微生物诱导方解石沉淀去除水中镉

鹿晓菲¹, 王晓瑜^{1,2}, 梁明贺¹, 郭慧宇¹, 由昆¹, 冯思婷^{1,3}

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 中国石油化工股份有限公司 沧州分公司, 河北 沧州 061000; 3. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 作为一种新兴的重金属污染生物治理技术,以微生物诱导方解石沉淀(MICP)为代表的生物矿化技术受到了广泛关注。为了进一步提升MICP对重金属的去除效果,建立了硅酸盐协同MICP技术体系,并以水体中Cd(II)的去除效果为评价对象,分析了硅酸盐协同MICP体系矿化固定Cd(II)的作用机制。结果表明,高产脲酶的Cd(II)耐受型复合菌株FH1可实现MICP作用去除水中重金属镉。硅酸盐的协同能显著提升MICP过程的除镉效果,协同体系对Cd(II)的固定量显著升高至98.3 mg/g,比MICP组高54.3%;当硅酸盐投加量为0.75 mol/L且在MICP反应初始加入时,除镉率可在36 h内达到99.5%。协同体系矿化Cd(II)产生的沉淀物主要成分仍为方解石,但硅酸盐的加入使得沉淀物的形态更加复杂。协同体系对Cd(II)的固定机制包括在硅酸盐途径下交换并固定部分Cd(II),以及MICP途径下方解石的钙位代替和分子间隙包裹,通过晶胞聚集形成含镉生物方解石矿化物,进而实现对水中Cd(II)的吸附、包裹和固定。

关键词: 硅酸盐; 微生物诱导方解石沉淀; 生物矿化; 重金属

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)01-0071-07

Cadmium Removal from Water Using Silicate-synergized Microbial-induced Calcite Precipitation

LU Xiaofei¹, WANG Xiaoyu^{1,2}, LIANG Minghe¹, GUO Huiyu¹, YOU Kun¹,
FENG Siting^{1,3}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Cangzhou Branch, China Petroleum & Chemical Corporation <Sinopec>, Cangzhou 061000, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Microbial-induced calcite precipitation (MICP) biomineralization technology has garnered significant attention as an emerging method for heavy metal bioremediation. To enhance MICP's efficacy in heavy metal removal, a silicate-synergized MICP system was developed to evaluate Cd(II) removal efficiency in aqueous environments and to elucidate the mechanisms underlying Cd(II) mineralization and immobilization. The results showed that the Cd(II) tolerant composite strain FH1 with high urease production could achieve MICP action to remove heavy metal cadmium from water. The incorporation of silicate significantly improved Cd(II) removal efficiency, with the adsorption capacity increasing to 98.3 mg/g, a 54.3% enhancement compared to the MICP-only group. At a silicate dosage of

基金项目: 辽宁省教育厅高校基本科研项目(LJ212510153033); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(QG202235)

0.75 mol/L introduced at the initial MICP reaction stage, the Cd(II) removal rate reached 99.5% within 36 hours. Silicate addition resulted in more complex precipitate morphologies, with calcite remaining the primary component of the Cd(II)-mineralized product. The Cd(II) immobilization mechanism involves the exchange and immobilization of Cd(II) through silicate pathways, as well as the substitution of calcium sites in calcite and the encapsulation of Cd(II) within bio-calcite mineralization, facilitated by crystal cell aggregation, thereby achieving adsorption, encapsulation, and fixation of Cd(II) in water.

Keywords: silicate; microbial-induced calcite precipitation; biomineralization; heavy metal

微生物诱导方解石沉淀(MICP)作为一种可以对重金属污染规模化治理的微生物修复技术,近年来引起研究者的广泛关注^[1]。MICP是指某些细菌通过自身的代谢活动,利用其生长过程中所分泌的胞外酶,与周围环境介质不断发生酶化作用而生成碳酸根,并在钙离子存在的环境下,形成具有胶结作用的方解石晶体的过程。大量研究表明,由产脲酶菌水解尿素诱发的MICP过程具有更高效的重金属固定效率,且实验过程相对易控制^[1-3]。环境中的尿素被微生物代谢分泌的脲酶水解后导致pH升高,进而生成以细菌菌体为晶核的碳酸钙矿物沉淀(方解石),环境中的重金属离子则通过钙位替代或晶体空隙捕获而被方解石所固定^[4]。

硅酸盐孔隙率高、来源广,被众多学者用于修复重金属污染,其主要通过吸附和沉淀作用固定重金属^[5]。笔者所在团队在前期实验中发现,硅酸盐的加入能显著提升MICP体系对Cd(II)的去除效能。但目前采用硅酸盐协同MICP去除水中Cd(II)的研究尚未见报道。鉴于此,笔者建立了硅酸盐协同MICP技术体系,并评价该体系对水体中Cd(II)的去除效果;重点考察了不同因素对MICP作用的影响,证实了硅酸盐的投加对MICP去除Cd(II)的协同作用;并对比不同体系生成沉淀物固定Cd(II)的效能及沉淀物特征,提出了硅酸盐协同MICP矿化Cd(II)的机制模型,旨在为硅酸盐协同MICP体系对水中Cd(II)污染的规模化治理和重金属污染风险水域的修复提供科技支撑。

1 材料与方 法

1.1 菌株来源

自河北省某铝厂排污河流和沈阳某受污染河流筛选得到3株耐重金属镉且高产脲酶菌株,经16S rDNA鉴定,分别为革兰氏阳性高地芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌、巴氏芽孢杆菌(分别命名为H1、H2、

S1)。经产脲酶量验证对比,采用复配方案FH1(即H1:H2:S1为1:1:1)的复合菌株进行后续实验。

1.2 功能菌株在重金属暴露下的活性验证

为验证复合菌株FH1在重金属Cd(II)暴露下的活性,取培养24 h的菌液1 mL接种至尿素浓度为0.5 mol/L,氯化镉浓度分别为0、10、20、30、40、50、60 mg/L的50 mL NB-U培养基中,每个Cd(II)浓度做3个平行,在180 r/min、37 °C恒温摇床培养36 h后,测定菌株生物量(OD_{600})与产脲酶量,其中除了Cd(II)经0.22 μm滤膜过滤后加入培养基中以外,培养基中其余成分使用121 °C高温蒸汽方式灭菌30 min。

1.3 MICP去除Cd(II)的影响因素实验

通过研究对MICP过程有较大影响的4个因素,来确定菌株FH1发生MICP作用矿化固定Cd(II)的最佳条件。将过夜生长的菌液以重悬液的形式接种至NB-U培养基中,改变菌株添加量(1%、5%、10%、15%、20%,体积分数),添加30 mg/L的Cd(II)溶液5 mL,温度保持在37 °C、初始pH设为8,另行补加400 g/L尿素储备液5 mL、1 000 mmol/L的Ca²⁺储备液5 mL,在180 r/min恒温摇床培养36 h。其他3组实验方法与第1组相同,仅第2组改变初始尿素浓度为10、20、30、40、50 g/L,第3组改变Cd(II)溶液浓度为10、20、30、40、50、60 mg/L,第4组改变钙源种类为乳酸钙、氯化钙、乙酸钙。除Cd(II)和尿素储备液经0.22 μm滤膜过滤后加入培养基中以外,培养基的其余成分使用121 °C高温蒸汽方式灭菌30 min。所有实验做3个平行,在培养期间定期测定Cd(II)的去除率。

1.4 不同沉淀物生成体系固定Cd(II)实验

MICP体系固定Cd(II)实验:将隔夜培养的FH1菌液接种至NB-U培养基中,采用优化的最佳实验条件,构建100 mL含30 mg/L Cd(II)的实验体

系,另行补加 400 g/L 的尿素储备液 5 mL 和 1 000 mmol/L 的 Ca^{2+} 储备液 5 mL,在 180 r/min 恒温摇床培养 48 h。定期观测溶液中沉淀的成型情况,测定溶液中 Cd(II) 的去除率。

自然方解石体系固定 Cd(II) 实验:将 200 目自然方解石 0.5 g 添加至 100 mL 含 30 mg/L Cd(II) 的溶液中,不添加菌液、培养基等 MICP 过程所需物质,其他条件与 MICP 组相同,在连续磁体搅拌下进行 48 h,定期测定溶液中 Cd(II) 的去除率。

硅酸盐体系固定 Cd(II) 实验:将 0.1 mol 硅酸钠添加至 100 mL 含 30 mg/L 的 Cd(II) 溶液中,其他同自然方解石组。

硅酸盐协同 MICP 体系固定 Cd(II) 实验:将 0.1 mol 硅酸钠加至含 30 mg/L Cd(II) 的 NB-U 培养基中,初始 pH 控制在 7.5,其他同 MICP 组。

以上各体系运行结束时,取出沉淀物,使用磷酸盐缓冲液进行冲洗,经干燥后称量沉淀物质量并计算 Cd(II) 的固定量。同时,采用扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对各组沉淀物进行表征。

1.5 硅酸盐对协同体系去除 Cd(II) 的影响实验

通过改变硅酸盐投加量和投加时间点来探究硅酸盐的添加对 MICP 去除 Cd(II) 的影响。在硅酸盐协同 MICP 体系固定 Cd(II) 实验中,改变初始硅酸盐投加量为 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25 mol/L,测定 28 h 后 Cd(II) 的去除率及固定量。另一组实验固定硅酸盐投加量为 1.00 mol/L,改变硅酸盐投加时间点,分别在投加菌株前加入(方案 1)和在体系开始运行的第 24 小时加入(方案 2),在 48 h 内定期测定 Cd(II) 的去除率。

1.6 检测项目与方法

菌株生物量采用分光光度计比浊法测定;脲酶活性采用苯酚-次氯酸盐法测定;Cd(II) 浓度采用分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 MICP 菌株耐镉性能验证

微生物代谢产生脲酶是尿素水解型 MICP 作用实现的必要条件。因此,考察复配菌株 FH1 在 Cd(II) 暴露下的生物量及产脲酶情况,结果如图 1 所示。可见,在 Cd(II) 初始浓度为 0~60 mg/L 范围内,菌株 FH1 可以维持一定的生物量和脲酶产量。当体系中

没有 Cd(II) 存在时,菌株的生物量 OD_{600} 为 0.354,脲酶产量为 722.1 $\mu\text{mol}/\text{mL}$;随着 Cd(II) 浓度的增加,菌株 FH1 的生物量和产脲酶量不断降低。在 Cd(II) 初始浓度为 30 mg/L 的溶液中,复合菌株的生物量 OD_{600} 仍可达到 0.190,产脲酶量达到 592.3 $\mu\text{mol}/\text{mL}$;当 Cd(II) 初始浓度为 40 mg/L 时,菌株 FH1 的产脲酶量开始出现显著下降($P < 0.05$),为 529.0 $\mu\text{mol}/\text{mL}$;当 Cd(II) 初始浓度高达 60 mg/L 时,菌株 FH1 仍可维持 0.052 左右的生物量,并产生 143.3 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ 脲酶。说明复合菌株 FH1 可以在一定程度上耐受含 Cd(II) 溶液,维持生物活性并产生脲酶。根据《污水综合排放标准》(GB 8978—1996),镉的最高排放浓度应小于 0.1 mg/L,在该浓度条件下菌株具有较高的生物量并可产生超过 600 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ 脲酶。因此可以认为,复合菌株 FH1 在高浓度 Cd(II) 溶液中具有较强的耐受能力。

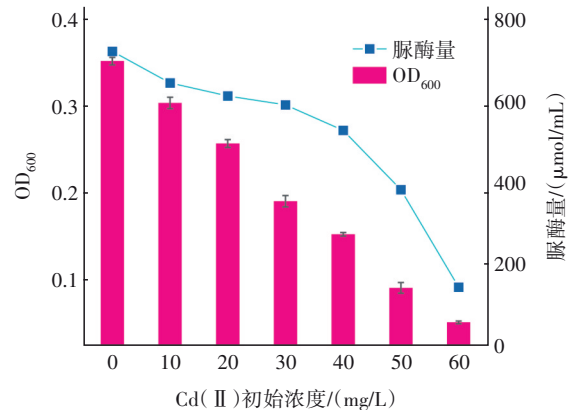


图1 复合菌株 FH1 在 Cd(II) 暴露下的生物量及产脲酶量

Fig.1 Biomass and urease production of combinative strains FH1 under Cd(II) exposure

2.2 MICP 去除 Cd(II) 的影响因素

考察了菌株添加量、尿素初始浓度、Cd(II) 初始浓度和钙源种类 4 个因素对 MICP 去除 Cd(II) 的影响,结果见图 2。可知,当菌株添加量为 10% 时除镉率最高,达到 69.9%;当菌株添加量继续增加至 15% 和 20% 时,除镉率略有下降($P > 0.05$),分别为 67.3% 和 67.0%,因此后续实验的菌株添加量可选择 10%。当尿素初始浓度为 20 g/L 时,体系的除镉率达到最高值 71.5%,与添加 30 g/L 尿素时的除镉率(70.5%)接近,当尿素初始浓度继续增加时,除镉率开始显著下降,这说明尿素作为 MICP 的底物和菌株的营养源具有不可或缺的作用,但过高的尿素浓度对菌株的生长产生底物抑制,可能影响脲酶产

量,继而降低对 Cd(II)的固定量。此外,过高浓度的尿素易导致体系中氨氮浓度升高,反而具有导致水体富营养化的风险。因此,尿素的最佳初始浓度为 20 g/L。另外,除镉率随着 Cd(II)初始浓度的升高而不断下降,当 Cd(II)初始浓度由 10 mg/L 升至 50 mg/L 时,除镉率由 90.6% 降至 71.7%,原因可能是溶液中较高的 Cd(II)初始浓度会抑制微生物活性,使菌株 FH1 的生物量出现明显下降(见图 1),继而影响菌株 FH1 通过 MICP 反应矿化固定 Cd(II)的过程。在钙离子浓度相同的情况下,不同钙源种类中,氯化钙作为钙源时具有最高的 Cd(II)去除效果,除镉率达 72.7%,为实验的最佳钙源。

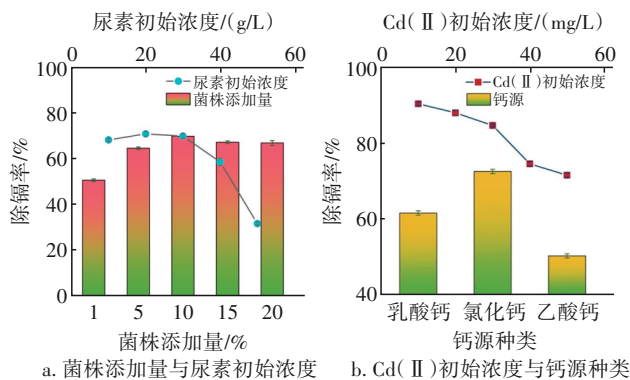


图 2 不同因素对 MICP 去除 Cd(II) 的影响
 Fig.2 Influence of various factors on Cd(II) removal by MICP

2.3 硅酸盐对 MICP 去除 Cd(II) 的影响

为了考察硅酸盐的投加对 MICP 去除 Cd(II) 效能的影响,在反应起始阶段向 MICP 体系中加入 1.0 mol/L 的硅酸钠(MICP+硅酸盐组),并与相同条件下无硅酸盐添加的 MICP 体系(MICP 组)进行对比,同时以只添加硅酸盐而不发生 MICP(硅酸盐组)和只投加等量的自然方解石代替 MICP 作用(自然方解石组)作为对照,不同体系的 Cd(II) 去除情况及其固定量见图 3(a)和(b)。从图 3(a)可以看出,在 0~48 h 内, MICP+硅酸盐组的除镉率始终优于其他 3 组,其除镉率在前 4 h 内快速增加到 36.8% 后匀速增加,在 36 h 达到 98.7%,在 40 h 达到 100%。在前 8 h 内, MICP+硅酸盐组的除镉率曲线与硅酸盐组的除镉率曲线基本重合,可能是因为前 8 h 菌株 FH1 处于适应期,生长产酶速度较缓慢, Cd(II) 的主要去除方式依赖于硅酸盐对 Cd(II) 的吸附固定。8 h 时硅酸盐组的除镉率达到 45.7%,此后不再显著增加,在 20 h 后稳定维持在 53.3%~54.7%,说明硅酸

盐组在 20 h 即达到了吸附饱和状态,单独投加硅酸盐对 Cd(II) 的去除率远不及 MICP+硅酸盐组。MICP 组在 0~8 h 的除镉率较低,12 h 后除镉率开始匀速稳定攀升,可能的原因是菌株 FH1 在 12 h 后进入对数生长期,产生大量脲酶,促进了 MICP 过程, MICP 组的除镉率在 48 h 达到 100%,但整体除镉效果亦远不及 MICP+硅酸盐组。自然方解石组的除镉率曲线与 MICP 组的曲线趋势相似,在 24 h 前,因菌株 FH1 存在适应期, MICP 组的除镉率不及自然方解石组,但随着 FH1 逐渐进入对数生长期、产脲酶量增加, MICP 组的除镉率在 24 h 后超过自然方解石组,说明了 MICP 过程中微生物的核心价值和重要性。MICP 过程中,随着时间的推移逐渐生成更多以菌体细胞为核心的方解石,从而逐步固定 Cd(II),而自然方解石不具备菌体的胶结性和 MICP 方式生成方解石的高吸附性与稳定性,在 48 h 自然方解石组的除镉率只达到 81.3%。

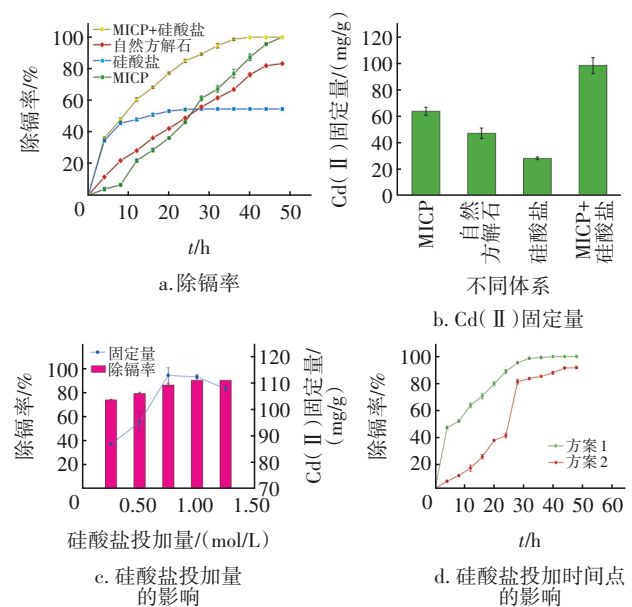


图 3 硅酸盐的添加对 MICP 去除 Cd(II) 的影响
 Fig.3 Impact of silicate addition on removal of Cd(II) by MICP

从图 3(b)可以更直观地看出 MICP+硅酸盐组在去除 Cd(II) 方面的优越性,48 h 后,在相同沉淀物质量的基准下, MICP+硅酸盐组固定的 Cd(II) 量为 98.3 mg/g,比 MICP 组(63.7 mg/g)、自然方解石组(47.0 mg/g)、硅酸盐组(29.1 mg/g)分别高 54.3%、109.1%、237.8%。上述结果证明硅酸盐的添加能够在较大程度上协同 MICP 去除水中的 Cd(II)。

图3(c)和(d)为硅酸盐-MICP协同体系中硅酸盐投加量和投加时间点对除镉效能的影响。由图3(c)可知,当硅酸盐投加量为0.75 mol/L时,协同体系对Cd(II)的固定量达到最高值112.7 mg/g,除镉率达到89.1%,与硅酸盐投加量为1.00 mol/L时接近,此时协同体系对Cd(II)的固定量达到112.2 mg/g,除镉率达到90.0%。如图3(d)所示,方案1即在MICP体系反应初始时加入硅酸盐,其除镉率在前4 h快速增加到44.0%后匀速增加,在36 h达到99.5%,在40 h时达到100%。推测是由于硅酸盐会通过离子交换和间隙固定等方式在协同体系作用前期固定一部分溶液中的Cd(II),降低了溶液中重金属浓度,减少了重金属对溶液中FH1活性的抑制;硅酸钙、硅酸镉等沉淀物的生成也为菌株FH1提供了附着点,有利于FH1生长代谢,且离子交换所释放出的钙离子也对菌株MICP过程有促进作用。方案2即在MICP体系进行24 h后(菌株进入稳定生长期)加入硅酸盐,结果表明,除镉率在24~28 h期间由40.3%快速增加到82.0%,在28 h后缓慢增加,并在48 h时达到89.2%。对比两种方案,方案1的除镉效果高于方案2,最终除镉率比方案2高10.8个百分点。这可能是由于在MICP过程中突然加入硅酸盐扰动了体系环境,影响了菌株的生长代谢及其生物吸附能力,改变了体系pH及沉淀物的形成过程,继而影响了MICP过程对Cd(II)的固定。Fan等^[6]研究证明对数生长期的细胞比稳定期的细胞具有更好的生物吸附能力。综上所述,在MICP体系反应初始投加硅酸盐的处理效果更佳。

2.4 不同体系生成的沉淀物特性

2.4.1 SEM-EDS表征

为研究各体系中不同沉淀物生成途径下固定Cd(II)的作用机制,采用SEM分别观察各体系经48 h后得到的沉淀物表面形貌特征,结果见图4。由图4(a)可见,MICP组矿化产物的局域结构近似呈球状,在高倍数下可观察到,球状沉淀产物是由许多层叠放射状的晶状体组成。Rodriguez-Navarro等^[7]认为在MICP过程中菌体细胞为碳酸钙提供成核位点,并影响其后形成矿物的特定类型,与自然方解石相比,其表面多了细小晶洞,且晶体表面更为粗糙。图4(b)为自然方解石固定Cd(II)后的晶体沉淀,可见晶状体呈多棱柱状,表面相对光滑,经对比说明Cd(II)不对方解石晶体产生形态修饰。

MICP体系在菌株的作用下,矿化产物的形态趋于球状,与通常的自然方解石矿化物形态不同,这进一步说明MICP菌株在诱导方解石形成过程中起到形态调控的作用^[7]。图4(c)为硅酸盐固定Cd(II)后的矿化产物,该沉淀物为表面粗糙的晶状物,呈不定形态,既不呈球状也不呈棱柱状。图4(d)为硅酸盐协同MICP体系固定Cd(II)后的矿化产物,相比MICP的矿化产物,其表面的晶棱更加钝化,并且多出了很多粘连堆叠的细小珠状体。经EDS元素图谱分析,沉淀物主要成分为碳酸钙,极少部分为硅酸盐。赵越等^[8]发现,硅酸盐在吸附重金属离子后其表面呈现团聚的混乱花朵状,且其上附着大量球状小颗粒,说明硅酸盐的加入会改变MICP产物的晶体结构,使其表面形状更加复杂且出现更多孔隙。由图4(d)可看到密集的褶皱菌体镶嵌在晶体沉淀上,说明菌株会生长在沉淀的多孔结构中,并在栖息处诱导形成方解石晶体。观察到其中多个菌体已被细小粒状晶体覆盖且逐渐呈球状。

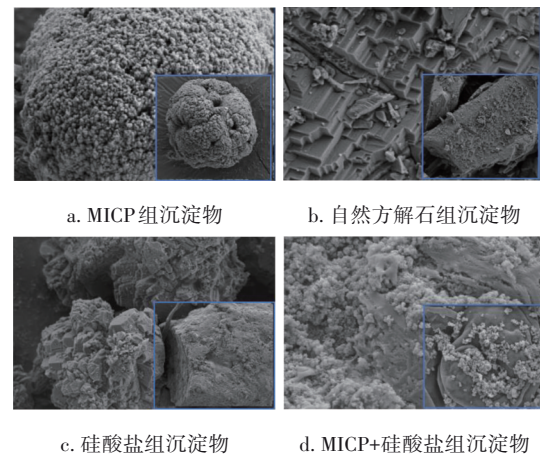


图4 不同体系生成沉淀物的SEM图片

Fig.4 SEM images of precipitates generated in different systems

另外,MICP组、自然方解石组、MICP+硅酸盐组的EDS图谱中Ca、C和O的原子含量百分比均符合方解石特征,硅酸盐组的EDS图谱中Ca、Si和O的原子含量百分比均符合硅酸盐特征。4组实验的EDS图谱结果均表明溶液中的Cd(II)被成功固定,在等量的沉淀条件下,MICP体系与MICP+硅酸盐体系所固定的Cd元素占比均为0.2%,而由于MICP+硅酸盐体系的沉淀物中含有额外的Si元素,因此其具有更强的Cd(II)固定能力;此外,二者对Cd(II)的固定能力高于自然方解石体系(Cd元素固定量为

0.13%)和硅酸盐体系(Cd元素固定量为0.10%),与图3(b)的结果一致。

2.4.2 XRD表征

为确定各体系生成沉淀物的晶型及重金属镉的固定方式,对各组沉淀物进行XRD表征,结果见图5。与SEM的表征结果一致,4组实验均产生了碳酸钙沉淀,经比对,其中MICP组、MICP+硅酸盐组沉淀物的XRD图谱与方解石的图谱一致,说明这两组生成的沉淀物晶型结构为方解石。对比MICP组与MICP+硅酸盐组沉淀物的XRD图谱可以看出,在MICP+硅酸盐组中,2 θ 为30°处方解石的峰形更为尖锐,印证了硅酸盐对MICP的促进作用。4组生成的沉淀物中均未检测到菱镉矿(CdCO₃)图谱,结合EDS图谱结果,分析可能原因如下:一是方解石固定Cd(II)的方式包括钙位代替和分子间隙包裹,而本研究中Cd(II)固定方式大部分为分子间隙包裹,导致生成的菱镉矿含量极少;二是菱镉矿与方解石同为六方晶胞体,当菱镉矿与方解石的含量相差巨大时,菱镉矿的衍射峰易被方解石所干扰^[3]。

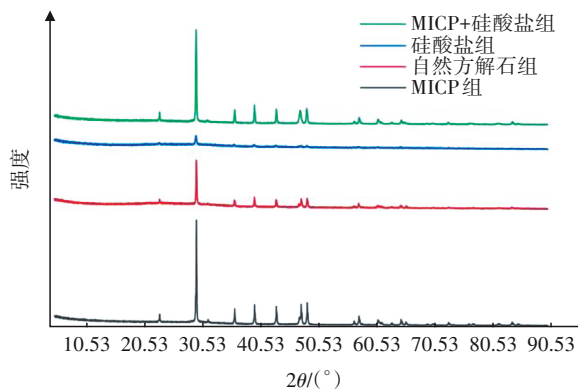


图5 不同体系生成沉淀物的XRD图谱

Fig.5 XRD profiles of precipitates generated in different systems

2.5 硅酸盐-MICP矿化固定Cd(II)过程模型

综合不同体系沉淀物固定Cd(II)效率以及沉淀物特性分析,硅酸盐-MICP协同体系通过MICP和硅酸盐两条途径形成了含镉生物矿而固定水中Cd(II),其过程模型如图6所示。第一条为MICP途径:产脲酶菌分泌脲酶,催化底物尿素水解成NH₄⁺和CO₃²⁻,在这一反应中NH₄⁺的生成增加了溶液的pH,并在富Ca²⁺情况下持续自发形成CaCO₃,诱导形成以细菌为成核位点的生物方解石单晶胞^[2],此过程中重金属Cd(II)可通过钙位替代和分子间隙包

裹两种方式被矿化固定^[3]。在MICP途径中,微生物的作用是不可或缺的,因其不仅可以作为生物方解石晶体形成时的晶胞核心,还可通过胞外代谢产物(EPS)的黏附作用,使生物方解石单晶胞发生聚集并增强沉降性能^[1]。第二条为硅酸盐途径:硅酸盐在富钙环境中形成CaSi₂O₅沉淀,并通过离子交换和表面络合等方式吸附溶液中的部分Cd(II)^[8],形成的产物CdSi₂O₅和CaSi₂O₅与MICP反应形成的方解石晶体一同沉淀,并在EPS的作用下相互黏附,使沉淀物不断聚集,形成含镉生物方解石晶体沉淀^[3]。此过程使溶液中的pH得到小幅提升^[8],同时溶液中的Cd(II)浓度不断降低,减少了对活性微生物的生长抑制,菌株的生长环境得以优化,使菌株的生长代谢更加活跃。若溶液中有足够多的Ca²⁺和CO₃²⁻,在菌体EPS的胶结作用下会形成更多含镉生物方解石晶体沉淀物^[3]。因沉淀物的吸附、团聚和菌体的包裹作用,溶液中的Cd(II)被稳定固定且不再被交换释放,保证了Cd(II)去除效果的稳定性。

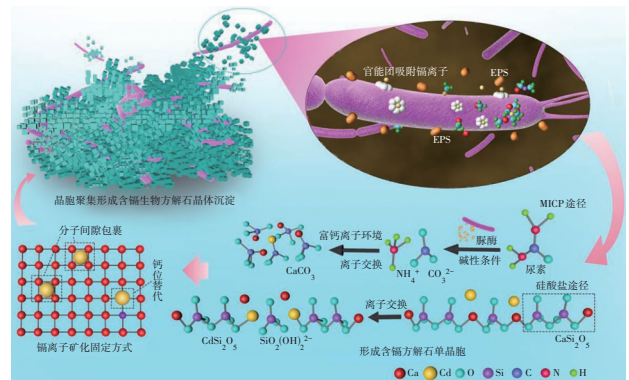


图6 硅酸盐协同MICP矿化固定水中Cd(II)过程模型

Fig.6 Process model diagram for silicate-assisted MICP mineralization and fixation of Cd(II) in water

3 结论

① 耐受Cd(II)的复合菌株FH1可在Cd(II)浓度不高于40 mg/L条件下产生超过500 μmol/mL的脲酶;在菌株初始添加量为10%、氯化钙作为钙源、尿素初始浓度为20 g/L的条件下,MICP过程能够达到最佳除镉效果。

② MICP途径通过形成微生物晶核型生物矿固定Cd(II),其除镉效果优于自然方解石;硅酸盐的协同能显著提升MICP过程的除镉效果,协同体系对Cd(II)的固定量显著升高至98.3 mg/g,比MICP组高54.3%;当硅酸盐投加浓度为0.75 mol/L

且在MICP反应初始加入时,除镉效果更好。

③ MICP菌株在诱导方解石形成过程中起到形态调控的作用,硅酸盐的加入会使MICP沉淀物的形状更加复杂,有利于菌株生长栖息,MICP体系和硅酸盐-MICP协同体系矿化Cd(II)产生的沉淀物主要成分均为方解石,未检测到菱镉矿。

④ 硅酸盐-MICP协同体系对Cd(II)的固定机制包括在硅酸盐途径下交换并固定部分Cd(II),以及经MICP途径生成方解石后通过钙位代替和分子间隙包裹的方式,利用晶胞聚集形成含镉生物方解石矿化物,进而实现对Cd(II)的吸附、包裹和固定。

参考文献:

- [1] 沈祿,吴蓉蓉,徐汝悦,等. 基于MICP的水体重金属微生物修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2023,46(3):9-22.
SHEN L, WU R R, XU R Y, et al. Bio-remediation of waters polluted by heavy metals using MICP technology: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 46(3): 9-22 (in Chinese).
- [2] FANG L Y, NIU Q J, CHENG L, et al. Ca-mediated alleviation of Cd²⁺ induced toxicity and improved Cd²⁺ biomineralization by *Sporosarcina pasteurii* [J]. Science of the Total Environment, 2021, 787: 147627.
- [3] 曾勇,陈泽智,杜亚玲,等. 产脲酶菌株 *Sporosarcina ureilytica* ML-2 诱导方解石沉淀矿化 Pb(II)、Cd(II) 和 Cr(VI) 研究 [J]. 环境科学学报, 2022, 42(5): 148-159.
ZENG Y, CHEN Z Z, DU Y L, et al. The mineralization study of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) by induced calcite precipitation by urease producing strain *Sporosarcina ureilytica* ML-2 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022,42(5): 148-159 (in Chinese).
- [4] CHEN X, ACHAL V. Biostimulation of carbonate precipitation process in soil for copper immobilization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 705-713.
- [5] 王文波,田光燕,王丹丹,等. 低品位凹凸棒石黏土水热合成介孔硅酸盐吸附剂[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(7):2379-2386.
WANG W B, TIAN G Y, WANG D D, et al. Hydrothermal synthesis of mesoporous silicate adsorbents from natural low-grade attapulgite clay [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(7): 2379-2386 (in Chinese).
- [6] FAN J, OKYAY T O, RODRIGUES D F. The synergism of temperature, pH and growth phases on heavy metal biosorption by two environmental isolates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 236-243.
- [7] RODRIGUEZ-NAVARRO C, JROUNDI F, SCHIRO M, et al. Influence of substrate mineralogy on bacterial mineralization of calcium carbonate: implications for stone conservation [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2012, 78(11): 4017-4029.
- [8] 赵越,郑欣,徐畅,等. 改性硅酸钙(CSH)对重金属废水中的Ni²⁺的吸附特性研究[J]. 安全与环境学报, 2017,17(5):1904-1908.
ZHAO Y, ZHENG X, XU C, et al. On the adsorptive behaviors of calcium silicate hydrate (CSH) to Ni²⁺ [J]. Journal of Safety and Environment, 2017, 17(5): 1904-1908 (in Chinese).

作者简介:鹿晓菲(1986—),女,黑龙江牡丹江人,博士,副教授,研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail:luxiaofei919@163.com

收稿日期:2024-09-07

修回日期:2024-10-11

(编辑:刘贵春)