

铊矿山废水的微生物絮凝处理研究

孙嘉龙^{1,2}, 肖唐付^{1*}, 周连碧³, 宁增平¹, 贾彦龙^{1,4}, 杨菲^{1,4}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550002; 3. 北京矿冶研究总院,

北京 100044; 4. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 将黔西南滥木厂铊矿区前期分离到的微生物菌株作为絮凝剂应用于含铊矿山废水的絮凝实验。实验结果表明, 培养三天后的发酵液对矿山废水中铊的去除率最高可达到 70.49%, 最佳影响因子组合为: pH=8, 温度为 16 °C, 搅拌时间为 4 min。菌株的絮凝活性最高可达到 57.32%, 最佳影响因子组合为: pH=8 温度为 14 °C, 搅拌时间为 4 min。铊高耐受性菌株在铊矿山废水微生物修复治理中具有较好的应用前景。

关键词: 铊; 矿山废水; 微生物; 絮凝

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2010)03-0383-06

矿山废水是在矿山范围内, 从采矿场、选矿厂、废石堆场和尾矿库等所排放废水的统称, 重金属含量高, 其环境污染和生态危害性大。矿山废水排放, 会影响下游流域水环境质量安全, 若用于农田灌溉, 也会影响农作物品质和人体健康。因此, 矿山废水的治理修复是维护矿山区域生态安全的重要保障。目前, 重金属废水处理方法主要有物理法、化学法和生物学法。自从 20 世纪 80 年代以来, 利用微生物处理矿山废水, 因其成本低和效益高的特点, 而成为研究的热点。微生物处理矿山废水的机理, 就是通过微生物与金属离子之间的吸附、富集和转化作用, 对环境介质中的金属离子进行吸附和富集, 以减少重金属离子对环境的危害^[1,2]。此外, 微生物的代谢产物因其特定结构和组合, 具备良好的絮凝沉淀性能, 能有效去除水体中的污染物, 是一种具有生物分解性和安全性的高效、无毒、无二次污染的废水处理絮凝剂, 称之为微生物絮凝剂(Microbial Flocculant, MBF)^[3]。

一般而言, 微生物絮凝剂主要有三大类^[4]: ①直接利用微生物细胞的絮凝剂, 如一些微生物细胞

体、细菌或真菌等; ②利用微生物细胞壁提取物的絮凝剂, 如酵母细胞壁的葡萄糖、甘露聚糖、蛋白质和 N-乙酰葡萄糖胺等成分均可用作絮凝剂; ③利用微生物细胞代谢产物的絮凝剂, 微生物分泌到细胞外的代谢产物主要是细菌的荚膜和粘液质, 除水分外, 其主要成分为多糖及少量的多肽、蛋白质、脂类及其复合物。

铊(Tl)是一种典型的有毒有害重金属元素。Tl对哺乳动物的毒性高于 Cd、Cu、Pb、Zn 等元素, 对人体致命剂量为 0.1~0.7 g^[5]。在黔西南滥木厂铊矿区, 深层地下水中的铊含量高达 13.4~1102 μg/L, 随着远离矿区, 地下水中铊的含量逐渐下降, 直到降至背景值(<0.005 μg/L), 表明源于矿产资源矿化及其开发利用的毒害金属元素铊在水环境中可富集到相当程度, 从而形成矿区铊环境污染^[6]。在前期研究中, 我们从黔西南滥木厂铊矿区分离到九株铊耐受性真菌菌株(耐受水平在 1000 mg/L)^[7]。本文以分离到的九株真菌菌株为研究对象, 研究其对铊矿山废水中铊的去除效果, 以期开发含铊废水微生物处理新技术。

收稿日期: 2009-09-25; 改回日期: 2010-05-27

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAC09B04); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-135); 贵州省科技基金(黔科合 J 字 [2009] 2009 号)

第一作者简介: 孙嘉龙(1978—), 男, 博士, 从事环境微生物学研究, E-mail: danielsjl@163.com.

* 通讯作者: 肖唐付, 研究员, 从事环境地球化学研究, E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn.

1 材料与方法

1.1 发酵液的准备

采用九株菌株的液体发酵液来考察其对矿区废水中铊的去除效率,培养液选用PD(Potato Dextrose)培养液。

将前期筛选得到的九株铊高耐受性菌株依次配制成 1×10^4 个/mL 孢子悬液。混匀后,取 1 mL 孢子悬浮液接入三角瓶中。然后,置于 26°C 和转速为 250 rpm 的摇床中。培养三天后取下,高速离心 5 min(4000 rpm),取上层液作为絮凝剂,备用。

1.2 废水中重金属离子的絮凝实验

取适量高岭土(具有质软、易分散悬浮于水中等性能,常用于絮凝剂的预实验),配备成 3 g/L 的悬浮液,作为初筛实验中的模拟废水。取 100 mL 高岭土悬浮液,加入 2 mL 的发酵液,搅拌 2 min,静置 10 min 后,取上清液,用紫外分光光度计(722E 型)在 550 nm 处测定吸光度值(Absorbance, A),以未添加发酵液的高岭土悬浮液作为对照。絮凝活性用絮凝率表示:

$$F = \left[1 - \frac{B}{A} \right] \times 100\%$$

式中: F 为絮凝率, A 为对照的吸光度值, B 为加入发酵液的样品的吸光度值。

选取絮凝活性高的菌株(分离自矿区土壤的一株木霉, *Trichoderma viride*)进行矿区废水的絮凝实验。

含铊废水采集于黔西南滥木厂铊矿区,选取含量较高的水样进行絮凝实验。取上述发酵液 2.0 mL,加入到 100 mL 废水样品中,搅拌,静置 5 min 后测定铊含量。

按 L9(34)正交实验设计表设计,考虑到实际应用,四个因素分别为 pH、温度、搅拌时间和空列(表 1)。

表 1 实验因素水平表

Table 1 Level of the effect factors

水平	因素			
	pH	温度/ $^\circ\text{C}$	搅拌时间/min	空列
1	6	14	2	1
2	8	16	4	2
3	10	18	6	3

废水中铊的去除率的计算公式如下:

$$Q = \left[1 - \frac{C}{C_0} \right] \times 100\%$$

式中, Q 为去除率, C_0 为处理前溶液中的铊浓度, C 为处理后的铊浓度。

1.3 分析与测定

水样过滤后,取 10 mL 样品加入 0.2 mL Rh ($50\mu\text{g/L}$)内标待测铊含量。分析仪器为中国科学院地球化学研究所 Perkin Elmer 等离子质谱仪(ICP-MS),铊的检测限为 $0.005\mu\text{g/L}$ 。通过重复样、空白样和标样的 QA/QC 控制测试,分析结果误差在 95%置信度水平上均控制在 $\pm 10\%$ 以内;空白样测试结果都低于检测限;标样测试结果与推荐值的误差为 $\pm 10\%$ 。

1.4 数据分析与处理

正交结果统计分析采用极差分析法。其中, K 为同一因素各水平实验结果相加之和, k 为 K 与实验水平数的比值, R (极差)为同一因素中 K 最大值减去 K 最小值。表中各因素的极差 R 的大小顺序反应了各因素对实验结果的影响能力大小, R 值越大表示该因素影响能力越大。

2 结果与分析

2.1 矿区废水中铊的去除实验结果

分析检测采集水样中的铊含量,选取铊含量为 $2.46\mu\text{g/L}$ 的铊矿区地表水样进行下一步实验。

本实验考虑到实际应用,正交实验控制因素选择 pH、温度和搅拌时间。真菌发酵液对矿区废水中铊的去除效果如表 2 所示。实验结果表明,实验 8 的方案影响最大,去除后的废水铊的含量为 $0.726\mu\text{g/L}$,去除率为 70.49%。

表 2 各因素对矿区废水中铊去除率的影响

Table 2 Removal rate of thallium in water under various factors

试验	pH	温度/ $^\circ\text{C}$	搅拌时间/min	空列	实验结果	
					铊含量/ $\mu\text{g/L}$	去除率/%
实验 1	1	1	1	1	0.855	65.24
实验 2	1	2	2	2	0.920	62.60
实验 3	1	3	3	3	0.899	63.46
实验 4	2	1	2	3	0.945	61.59
实验 5	2	2	3	1	0.962	60.89
实验 6	2	3	1	2	1.29	47.56
实验 7	3	1	3	2	0.883	64.11
实验 8	3	2	1	3	0.726	70.49
实验 9	3	3	2	1	0.799	67.52
K1	191.30	190.93	183.29			
K2	170.04	193.98	191.71			
K3	202.11	178.54	188.46			
k1	63.77	63.64	61.10			
k2	56.68	64.66	63.90			
k3	67.37	59.51	62.82			
R	10.69	5.15	2.80		R 值: pH > 温度 > 搅拌时间	

正交实验给出的 R 值反映了各种环境因素对去除率的影响能力, 依次为 pH > 温度 > 搅拌时间, 最佳组合为: pH = 8, 温度为 16 °C, 搅拌时间为 4 min。但方差分析结果表明(表 3), 各种因素对铊的去除效果并没有显著影响。

表 3 各因素对矿区废水中铊去除率的影响方差表

Table 3 Variance analysis of removal rate of thallium in the mineral water

因素	平方和	自由度	F	F _{0.95}
pH	991.82	2	2.81	4.46
温度	125.26	2	0.35	4.46
搅拌时间	232.38	2	0.66	4.46
误差	1414.32	6		

前期研究表明, 微生物去除铊离子主要是依靠表面吸附与细胞内富集, 与菌丝体的生长密切相关^[7]。在去除实验中, 所采用的发酵液为培养三天后的培养液, 正处于菌丝生长旺盛的阶段, 当发酵液加入废水样品中后, 尚能利用其中的营养元素(废水中本身还含有部分营养元素如碳、氮等)继续生长, 而 pH 和温度是影响微生物生长的主要因素, 本实验结果与此相一致。

2.2 矿区废水的絮凝实验结果

考虑到高铊耐受性菌株在实际中的综合应用, 本实验考察了各菌株对微生物的絮凝活性, 絮凝效果如表 4 所示。从具体实验方案来看, 实验 7 的方案影响最大, 絮凝率为 57.32%。

表 4 各因素对絮凝活性的影响

Table 4 Flocculating efficiency under various factors

因素	pH	温度 (°C)	搅拌时间 (min)	空列	絮凝率 (%)
实验 1	1	1	1	1	24.39
实验 2	1	2	2	2	32.93
实验 3	1	3	3	3	20.73
实验 4	2	1	2	3	42.68
实验 5	2	2	3	1	24.39
实验 6	2	3	1	2	30.49
实验 7	3	1	3	2	57.32
实验 8	3	2	1	3	40.24
实验 9	3	3	2	1	54.88
K1	78.05	124.39	95.12		
K2	96.34	97.56	130.49		
K3	152.44	106.10	102.44		
k1	26.02	41.46	31.71		
k2	32.11	32.52	43.50		
k3	50.81	35.37	34.15		
R	24.80	8.94	11.79		

R 值: pH > 搅拌时间 > 温度

微生物絮凝活性正交实验给出的 R 值反映了各种环境因素对絮凝活性的影响能力, 依次为 pH > 搅拌时间 > 温度, 最佳组合为: pH = 8, 温度为 14 °C, 搅拌时间为 4 min(表 4)。但方差分析结果表明(表 5), 各种因素对絮凝效果并没有显著影响。

表 5 各因素对絮凝活性的影响方差表

Table 5 Variance analysis of flocculating efficiency under various factors

因素	平方和	自由度	F	F _{0.95}
pH	399.404	2	2.174	4.46
温度	100.442	2	0.547	4.46
搅拌时间	26.998	2	0.147	4.46
误差	734.74	6		

本研究实验结果表明, 对絮凝活性影响最大因素是 pH 值, 这是由于 pH 值能影响胶体颗粒表面电荷和微生物絮凝剂的性质、数量, 从而影响它们之间的靠近和吸附行为^[8]。此外, 本实验表明搅拌时间也对絮凝活性产生一定的影响, 这可能是由于微生物絮凝剂是依靠吸附与桥联作用发挥絮凝活性。因此, 处理时间也是对絮凝活性产生影响的因素之一。

3 结 论

1) 高铊耐受性菌株絮凝处理铊矿山废水的实验表明, 培养三天后的发酵液对矿区废水中铊的去除率最高可达 70.49%, 最佳影响因子组合为: pH = 8, 温度为 16 °C, 搅拌时间为 4 min; 菌株的絮凝活性最高可达 57.32%, 最佳影响因子组合为: pH = 8, 温度为 14 °C, 搅拌时间为 4 min。

2) 要达到去除率与絮凝活性双重最佳效果须满足 pH = 8 和搅拌时间为 4 min, 因此矿山废水中铊的去除与絮凝作用之间存在着一定的相关性, 即由于絮凝剂具有良好的凝集、沉淀性能, 可能对水中的金属阳离子产生聚合作用, 从而使得矿山废水中铊得到了较好的去除效果。铊高耐受性菌株在矿区含铊废水污染治理中具有较好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Fourest E, Canal C, Roux J. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1994, 14 (4): 325—332.
- [2] Groudeva V I, Groudev S N, Doycheva A S. Bioremediation of waters contaminated with crude oil and toxic heavy metals [J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 62 (1—4): 293—299.
- [3] Ryuichiro K. Environmentally friendly products and processes for the 21st century [J]. Studies in Environmental Science, 1997, 66: 759—769.
- [4] Salehizadeh H, Shojaosadati S A. Extracellular biopolymeric flocculants— recent trends and biotechnological importance [J]. Biotechnology Advances, 2001, 19: 371—385.
- [5] Zitko V. Toxicity and pollution potential of thallium[J]. The Science of the Total Environment, 1975, 4: 185—192.
- [6] 肖唐付, 何立斌, 陈敬安. 黔西南铊污染区铊的水环境地球化学研究[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 35—41.
- [7] 孙嘉龙. 微生物—铊相互作用的生物地球化学研究—以真菌(Fungus)为例[D]. 中国科学院研究生院, 北京, 2009.
- [8] Takeda M, Koizumi J, Matsuoka H, Hikuma M. Factors affecting the activity of a protein bioflocculant produced by *Nocardia amarae*[J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1992, 47: 408—409.

Bioflocculant Treatment of Mine Water from Tl Mineralised Area

SUN Jia-long^{1,2}, XIAO Tang-fu¹, ZHOU Lian-bi³, NING Zeng-ping¹,
JIA Yan-long^{1,4}, YANG Fei^{1,4}

- (1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Guizhou Environmental Institute of Sciences, Guiyang 550002, China;
3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China;
4. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10039, China)

Abstract The microbe strains, isolated from the Lanmuchang thallium-mineralised area in Southwest Guizhou Province, were applied with bioflocculants to remove thallium in the local Tl-rich mine water. The results showed that the thallium-removal rates were up to 70.49% and the affecting factors were pH > temperature > stirring time, whereas the maximum flocculation rate was up to 57.32%, and the affecting factors were pH > stirring time > temperature. The nine strains with high tolerance to thallium are thus highly recommended to apply into the treatment of the Tl-rich mine waters.

Key words thallium; mine water; microbes; bioflocculant