

文章编号: 1005 - 8893 (2006) 03 - 0061 - 04

生物吸附剂及其应用^{*}

王 岚, 杜 郢

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 使用具有选择性吸附作用的微生物或动植物碎片等生物吸附剂, 可以达到脱除重金属离子、难降解或有毒有机物等污染物的目的。此外在采矿和处理含贵金属的废水过程中, 也可以使用生物吸附剂来富集回收贵金属。介绍了生物吸附剂的来源、种类、制备和生物吸附的工艺, 同时分析总结了生物吸附剂的应用领域及其经济可行性, 并提出了今后尚须深入研究的问题。

关键词: 生物吸附剂; 废水处理; 有机污染物; 重金属; 回收

中图分类号: X 703; TQ 028. 8; O 647. 3

文献标识码: A

Biosorbent and Its Applications

WANG Lan, DU Ying

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Biosorbents, such as microorganisms or biomaterials, are capable of uptake of heavy metal ions, nondegradable or hazardous organic compounds in water solution, which can remove pollutants from wastewater or other solutions. In addition, biosorbents can be used in the process of mining and wastewater treatment for precious metal recovery. This review reports the research activities and developing trend of biosorbents; examines the principle of biosorption and various biosorbents; discusses the pretreatment method and immobilization technology of biosorbents. The application areas about it were summarized, and it has advised to the research in the future.

Key words: biosorbent; wastewater treatment; organic pollutant; heavy metal; recovery

生物吸附剂 (biosorbent) 指具有从重金属废水中吸附分离重金属能力的生物质及衍生物。它最早被用于水溶液体系中重金属等无机物的分离^[1]。随着技术的发展, 近来也被用于染料、杀虫剂等生物难降解和有毒害有机物的分离与富集^[2]。目前, 生物吸附剂以其高效, 廉价, 吸附速度快, 便于储存、易于分离回收重金属等优点, 已引起国内外研究者的广泛关注。

1 生物吸附剂的种类和来源

生物吸附法是利用微生物从水溶液中富集、分

离重金属离子方法, 最早由 Ruchhoft^[3]提出, 以活性污泥为吸附剂去除废水中的 Pu^{239} 。此后, 国内外研究者围绕生物吸附剂进行了广泛而深入的研究。早期的生物吸附剂主要指微生物, 如原核微生物中的细菌、放线菌, 真核微生物中的酵母菌、霉菌等, 以及藻类, 甚至有人定义生物吸附 (biosorption) 为“利用微生物 (活的, 死的或它们的衍生物) 分离水体系中金属离子的过程”^[4,5]。但目前生物吸附剂的研究范围已不仅限于微生物, 例如吸附剂可以是动植物碎片等无生命的生物物

^{*} 收稿日期: 2006 - 04 - 03

作者简介: 王岚 (1976 -), 女, 江苏无锡人, 硕士, 主要从事有机合成与分离提纯研究。

质,也可以是活的植物系统^[6],详细的分类如表 1 所示。

在判断一个材料是否适合作为生物吸附剂时,一般要考察其机械稳定性、对目的物的选择吸附性能、平衡吸附容量、吸附速度和应用成本等内容。同时,这也是在针对特定物系选用生物吸附剂时要考察的几个必要条件。

表 1 生物吸附剂的种类^[5,7]

Table 1 Different kinds of biosorbents

序号	种类	生物吸附剂
1	有机物	纤维素, 淀粉, 壳聚糖等
2	细菌	枯草杆菌, 地衣型芽孢杆菌, 氰基菌, 生枝动胶菌
3	酵母	啤酒酵母, 假丝酵母, 产朊酵母
4	霉菌	黄曲霉, 米曲霉, 产黄青霉, 白腐真菌, 芽枝霉, 微黑根霉, 毛霉
5	藻类	绿藻, 红藻, 褐藻, 鱼腥藻, 墨角藻, 小球藻, 岩衣藻, 马尾藻, 海带
6	动植物碎片	螃蟹壳, 金钟柏, 红树叶碎屑, 稻壳, 花生壳粉, 番木瓜树木屑
7	植物系统	苎麻, 红树, 加拿大杨, 大麦, 香蒲, 凤眼莲, 芦苇和池杉

表 2 生物吸附剂预处理方法

Table 2 Pretreatments used to modify biosorbents

类别	方法	优点	缺点
化学法	有机溶剂法, 表面活性剂法, 酸碱冲击法	可操作性强, 处理结果均匀	易造成环境污染
物理法	温度冲击法, 超声波处理法, 脱水干燥法, 粉碎法	安全, 环境污染小	操作困难, 处理结果不均匀
其它	生物生理调控法, 基因重组法	有利于开发新品种	需对活生物进行特定调控培养

关于预处理能够提高生物吸附剂性能的原因, 可从多个角度进行分析。通过预处理, 可以使吸附剂表面去质子化, 从而活化吸附位点^[5]; 也可以改善吸附剂的化学性能, 提高其饱和吸附量^[10]; 还可以提高生物吸附剂的通透性, 降低传质阻力^[8]。

此外为了避免吸附剂流失和损耗, 有时还需要对游离态生物吸附剂进行固定化处理^[11]。广义上的固定化方法还包括以固膜或液膜等形式将游离态生物吸附剂封闭在容器中以不断反复使用的方法^[12]。

3 生物吸附剂的吸附过程

生物吸附是废水溶液和生物吸附剂两者接触的固液传质与吸附过程。生物吸附过程随生物吸附剂不同而有所差异, 一般活生物吸附可分为生物吸着过程和生物积累过程两个阶段, 而死生物吸附的过程则只有生物吸着一个阶段^[13,14]。生物吸附剂对目的物的吸附性能受到许多因素影响, 如吸附剂的预处理、温度、pH、共存离子、螯合剂、目的物浓度及化合形态等。吸附动力学的研究表明, 生物吸附剂通常在数秒至几分钟内即可达到理想的吸附量^[15]。

2 生物吸附剂的制备

生物吸附剂的种类多、来源广。天然吸附剂在使用前需进行洗涤以除去杂质。活的生物吸附剂在制备时要注意保证它的生存环境, 而死的生物吸附剂在使用前通常进行预处理以提高其吸附性能^[8], 常见的预处理方法如表 2 所示^[9]。

生物吸附工艺是生物吸附剂实现其性能的关键技术。按操作方式吸附工艺可分为间歇式、半连续式和连续式; 按吸附反应器形式或生物吸附剂的分布形式又可分为搅拌罐、填充床、流化床、气升式悬浮床及膜式等吸附工艺。通过采用恰当的固-液接触式反应器, 废水与固体吸附剂以间歇、半连续或连续流方式相接触^[16], 可达到理想净化或分离富集效果需注意的是, 未充分考虑过程特点的吸附工艺往往会带来问题。例如, 对于有气体产生或引入的处理过程, 采用固定床吸附工艺时, 气体就会滞留于床层间, 易造成物料沟流或偏流, 使生物吸附剂不能充分发挥作用; 而对于固定化吸附剂, 采用全混流式反应器又易造成固定化颗粒的破裂与消耗。因此, 针对特定的生物吸附剂及处理体系, 要注意结合吸附过程与应用工艺的特点。

4 生物吸附剂的应用领域

生物吸附剂最早被用来吸附废水中的重金属离子, 应用目的是净化水质。目前, 随着研究的深入, 生物吸附剂的应用领域逐渐被扩展到富集回收贵金属和脱除染料、难降解和有毒害的有机物。表 3 给出了目前生物吸附剂在各领域的一些应用情况。

表 3 生物吸附剂的应用领域
Table 3 Different applications of biosorbents

应用目的	生物吸附剂	吸附质
吸附重金属或无机物	啤酒酵母，根霉，灰葡萄孢霉，胡萝卜渣， 固定化的黄孢原毛平革菌，甲基化酵母	铅，镍，铬 ^[15,17] ，镉 ^[18] ，铟 ^[19] ，汞 ^[20] ，砷 ^[21]
富集贵金属	棉籽壳，固定化的真菌孢子，藻青菌，马尾藻， 绿藻，产硫杆菌，酵母	黄金 ^[13,22] ，铀 ^[24] ，镭 ^[25] ，银 ^[26] ，钽 ^[27] 、铂和钯 ^[28]
脱除有机物	活性污泥，风信子根，巨藻，真菌，杆菌， 厌氧生物颗粒，假单胞菌	染料 ^[29-31] ，酚类化合物 ^[32] ，苯酚和滴滴涕 ^[33] ， 林丹 ^[34] ，2，4-二羟二氯二苯甲烷 ^[35] ，多氯联苯 ^[36]

被吸附富集的物质往往对环境具有毒害作用，因此吸附过程结束后要对吸附饱和的吸附剂进行处理，否则会造成二次污染。一般可通过填埋或焚烧手段对其进行集中处理，其中通过焚烧可以分解有毒物质和回收贵金属。对于成本高和能多次使用的生物吸附剂，则可以使用解吸方法来收集吸附质和再生吸附剂。

5 生物吸附剂应用的经济可行性

采用生物吸附剂方法的成本主要包括吸附剂的生产成本和吸附操作成本两部分。在生物吸附剂制造过程中，不同的原料来源使得吸附剂生产成本差别很大，具体情况如表 4 所示^[37]。

表 4 吸附剂的成本

Table 4 The cost of biosorbents

原料来源	吸附剂价格
发酵副产品	干燥和运输费用
活性污泥	干燥和运输费用
植物系统	种植和管理费用
专门培养的菌体（真菌、酵母）（干重）	\$1 ~ 5/ kg
海洋藻类（干重）	\$1 ~ 2/ kg
专门培养的藻类（干重）	\$18 ~ 21/ kg

影响生物吸附剂吸附操作成本的因素比较多，如污染物浓度、吸附反应器类型、操作模式等。与沉淀、离子交换、活性炭吸附、膜分离和蒸发等处理方法相比，在重金属废水净化过程中，生物吸附剂法在吸附性能、pH 适应范围、运行费用等方面都优于其它方法。因此，生物吸附剂是具有经济可行性的，并且具有较好的应用前景。

6 展 望

生物吸附剂的应用领域主要为废水净化和重金属富集回收，随着研究的不断深入，生物吸附技术展现了优良的应用性能和广阔的应用前景。针对不同的料液体系，目前已有许多具有吸附能力的生物吸附剂得到了开发和应用，但在研究过程中以下几

个方面是值得注意的：通过筛选、预处理和固定化等技术，开发出价廉、性能稳定、对特定物系具有较强吸附能力和适应能力的生物吸附剂。通过对生物吸附剂吸附机理的研究，优化吸附过程的控制条件和工艺、强化生物吸附剂的吸附能力。针对废弃生物吸附剂与富集物的回收利用与处理问题，找到合适的解决方法，以避免二次污染。

参考文献：

[1] Katerina Demnerova, Brian Flannigan. 12th International Biodegradation & Biodegradation Symposium (Biosorption and Bioremediation) [J]. International Biodegradation and Biodegradation, 2004, 53 (4): 195 - 283.

[2] Walker G M, Weatherley L R. Biodegradation and Biosorption of Acid Anthraquinone Dye [J]. Environmental Pollution, 2000, 108 (2): 219 - 223.

[3] Ruchhoft C C. The Foundation of Successful Industrial Waste Disposal to Municipal Sewage Works [J]. J Sweage Works, 1949, 21 (5): 877.

[4] 汤岳琴, 林军, 王建华. 生物吸附研究进展 [J]. 四川环境, 2001, 20 (2): 12 - 17.

[5] 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 等. 重金属的生物吸附研究进展 [J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14 (3): 30 - 32.

[6] 夏立江, 华珞, 李向东. 重金属污染生物修复机制及研究进展 [J]. 核农学报, 1998, 12 (1): 59 - 64.

[7] 张秀丽, 刘月英. 贵、重金属的生物吸附 [J]. 应用与环境生物学报, 2002, 8 (6): 668 - 671.

[8] 王龙耀, 童张法, 雷爱祖. 用于 5 - 三磷酸腺苷生产的酶及细胞酶素 [J]. 药物生物技术, 2004, 11 (1): 64 - 67.

[9] Jack Z Xie, Hsiao - Lung Chang, John J Kilbane. Removal and Recovery of Metal Ions from Wastewater Using Biodorbents and Chemically Modified Biosorbents [J]. Bioresource Technology, 1996, 57: 127 - 136.

[10] 孟琴. 生物吸附剂 BAP 对 Cu²⁺ 的吸附研究 [J]. 水处理技术, 1998, 24 (3): 175 - 178.

[11] Leighton I R, Forster C F. The Adsorption of Heavy Metals in an Acidogenic Thermophilic Anaerobic Tractor [J]. Water Research, 1997, 31 (12): 2 969 - 2 972.

[12] 王龙耀, 童张法, 雷爱祖. 固定化细胞法在 5 - 三磷酸腺苷合成中的应用 [J]. 微生物学通报, 2004, 31 (3): 141 - 145.

- [13] 陈勇生, 孙启俊, 陈钧, 等. 重金属的生物吸附技术研究 [J]. 环境科学进展, 1997, 5 (6): 34 - 43.
- [14] 王文生, 魏德渊, 郑龙熙. 微生物在矿物表面吸附的意义及研究方法 [J]. 国外金属选矿, 1998, (3): 37 - 40.
- [15] Öer Ayla, Öer Dursun. Comparative Study of the Biosorption of Pb () , Ni () and Cr () Ions onto *S. Cerevisiae*: Determination of Biosorption Heats [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 100 (1 - 3): 219 - 229.
- [16] Butter TJ, Evison L M, Hancock I C, et al. The Removal and Recovery of Cadmium from Dilute Aqueous Solutions by Biosorption and Electrolysis at Laboratory Scale [J]. Water Research, 1998, 32 (2): 400 - 406.
- [17] Bai R Sudha, Abraham T Emilia. Studies on Enhancement of Cr () Biosorption by Chemically Modified Biomass of *Rhizopus Ni-gricans* [J]. Water Research, 2002, 36 (5): 1 224 - 1 236.
- [18] Akar Tamer, Tunali Sibel. Biosorption Performance of *Botrytis Cinerea* Fungal by - Products for Removal of Cd () and Cu () Ions from Aqueous Solutions [J]. Minerals Engineering, 2005, 18 (11): 1 099 - 1 109.
- [19] Nasernejad B, Zadeh T Esslam, Pour B Bonakdar, et al. Comparison for Biosorption Modeling of Heavy Metals (Cr () , Cu () , Zn ()) Adsorption from Wastewater by Carrot Residues [J]. Process Biochemistry, 2005, 40 (3 - 4): 1 319 - 1 322.
- [20] Saglam A, Yalcinkaya Y, Denizli A, et al. Biosorption of Mercury by Carboxymethylcellulose and Immobilized *Phanerochaete Chrysosporium* [J]. Microchemical Journal, 2002, 71 (1): 73 - 81.
- [21] Seki Hideshi, Suzuki Akira, Maruyama Hideo. Biosorption of Chromium () and Arsenic () onto Methylated Yeast Biomass [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281 (2): 261 - 266.
- [22] 黄淑惠. 真菌孢子和棉籽壳吸附金 (Au^{3+}) 的研究 [J]. 黄金科学技术, 1994, 2 (1): 40 - 44.
- [23] Khoo K- M, Ting Y- P. Biosorption of Gold by Immobilized Fungal Biomass [J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, 8 (1): 51 - 59.
- [24] Li Peng - Fu, Mao Zhi - Yong, Rao Xiang - Jun, et al. Biosorption of Uranium by Lake - Harvested Biomass from a *Cyanobacterium Bloom* [J]. Bioresource Technology, 2004, 94 (2): 193 - 195.
- [25] Palmieri Mauricio C, Volesky Bohumil, Garcia Jr Oswaldo. Biosorption of Lanthanum Using *Sargassum Fluitans* in Batch System [J]. Hydrometallurgy, 2002, 67 (1 - 3): 31 - 36.
- [26] Pethkar A V, Paknikar K M. Thiosulfate Biodegradation - Silver Biosorption Process for the Treatment of Photofilm Processing Wastewater [J]. Process Biochemistry, 2003, 38 (6): 855 - 860.
- [27] Palmieri Mauricio C, Garcia Jr Oswaldo, Melnikov Petr. Neodymium Biosorption from Acidic Solutions in Batch System [J]. Process Biochemistry, 2000, 36 (5): 441 - 444.
- [28] Godlewska - Ikiewicz Beata. Biosorption of Platinum and Palladium for their Separation/ Preconcentration Prior to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2003, 58 (8): 1 531 - 1 540.
- [29] Fikret Kargi, Serpil Ozmihi. Biosorption Performance of Powdered Activated Sludge for Removal of Different Dyestuffs [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, 35 (2 - 3): 267 - 271.
- [30] Low K S, Lee C K, Tan K K. Biosorption of Basic Dyes by Water Hyacinth Roots [J]. Bioresource Technology, 1995, 52 (1): 79 - 83.
- [31] Padmesh T V N, Vijayaraghavan K, Sekaran G, et al. Batch and Column Studies on Biosorption of Acid Dyes on Fresh Water Macro Alga *Azolla Filiculoides* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 125 (1 - 3): 121 - 129.
- [32] 陈勇生, 闫姝, 孙启俊, 等. 酚类化合物的生物吸附特征与其结构关系 [J]. 中国环境科学, 1998, 18 (3): 248 - 251.
- [33] Wu Juan, Yu Han - Qing. Biosorption of Phenol and Chlorophenols from Aqueous Solutions by Fungal Mycelia [J]. Process Biochemistry, 2006, 41 (1): 44 - 49.
- [34] Ju Yi - Hsu, Chen Tor - Chern, Liu J C. A Study on the Biosorption of Lindane [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1997, 9 (3 - 4): 187 - 196.
- [35] Ning Z, Kennedy K J, Fernandes L. Biosorption of 2, 4 - Dichlorophenol by Live and Chemically Inactivated Anaerobic Granules [J]. Water Research, 1996, 30 (9): 2 039 - 2 044.
- [36] Dercov á Katar ía, Vrana Branislav, Bal á Štefan. A Kinetic Distribution Model of Evaporation, Biosorption and Biodegradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Suspension of *Pseudomonas Stutzeri* [J]. Chemosphere, 1999, 38 (6): 1 391 - 1 400.
- [37] 任洪强, 陈坚, 伦世仪. 重金属生物吸附剂的应用研究现状 [J]. 生物技术, 2000, 10 (1): 33 - 36.