

张正,周芳,邹文滔,等.2种微生物去除水中Cr(VI)性能及机理比较[J].环境科学与技术,2025,48(3):177-184. Zhang Zheng, Zhou Fang, Zou Wentao, et al. Comparison of the removal performance and mechanism of Cr(VI) by two microorganisms[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(3): 177-184.

2种微生物去除水中Cr(VI)性能及机理比较

张正^{1,2}, 周芳^{1,2}, 邹文滔^{1,2}, 阮启超^{1,2}, 陈章^{1,2*}

(1. 湖南科技大学资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201;

2. 湖南科技大学煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘要: Cr(VI)是水体重金属污染重要来源,微生物吸附剂在Cr(VI)污染水体处理中应用广泛。该文以掷孢酵母 MWT-01 (*Sporobolomyces carnicolor* MWT-01)和蜡样芽孢杆菌 ZNT-03 (*Bacillus cereus* ZNT-03)为吸附材料,比较研究了 MWT-01 和 ZNT-03 去除 Cr(VI)的性能及机理。结果表明,pH 值对 MWT-01 和 ZNT-03 吸附 Cr(VI)影响显著;2种菌均符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型,MWT-01 最大吸附量为 58.58 mg/g,ZNT-03 最大吸附量为 77.75 mg/g;共存离子(K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})对 Cr(VI)吸附影响较小。研究证实,MWT-01 和 ZNT-03 主要通过微生物表面官能团,以静电吸引、络合反应、氧化还原实现对 Cr(VI)的有效去除。*Sporobolomyces carnicolor* MWT-01 和 *Bacillus cereus* ZNT-03 的细胞壁组成差异导致它们对 Cr(VI)的吸附能力不同。ZNT-03 的细胞壁结构更简单,使其更容易暴露表面官能团,更有利于 Cr(VI)还原并形成稳定的络合物,提高吸附效率。MWT-01 细胞壁结构复杂,阻碍了表面官能团与 Cr(VI)的相互作用,影响了 Cr(VI)去除能力。该研究为 Cr(VI)微生物吸附剂的选择和优化提供了研究支持。

关键词: Cr(VI); 微生物吸附剂; 吸附; 机理

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **doi:** 10.19672/j.cnki.1003-6504.2001.24.338 **文章编号:** 1003-6504(2025)03-0177-08

Comparison of the Removal Performance and Mechanism of Cr(VI) by Two Microorganisms

ZHANG Zheng^{1,2}, ZHOU Fang^{1,2}, ZOU Wentao^{1,2}, RUAN Qichao^{1,2}, CHEN Zhang^{1,2*}

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Province Key Laboratory of Coal Resources Clean Utilization and Mine Environment Protection, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Cr(VI) is one of the major heavy metal pollutants in aquatic environment, and microbial adsorbents are widely utilized for the treatment of Cr(VI). In this study, *Sporobolomyces carnicolor* MWT-01 and *Bacillus cereus* ZNT-03 were employed as adsorbent materials to investigate the removal performance and mechanism of Cr(VI). The results showed that the pH exerts a significant influence on the adsorption of Cr(VI); the pseudo-first-order model and the Langmuir isotherm model offer a better fitting, with a maximum adsorption capacity of 58.58 mg/g for MWT-01 and 77.75 mg/g for ZNT-03. K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-} have a negligible effect on the adsorption of Cr(VI). The results confirmed that MWT-01 and ZNT-03 adsorb Cr(VI) through the surface functional groups, regulating by electrostatic attraction, complexation, and reduction. The differences in the composition and structure of cell wall between *Sporobolomyces carnicolor* MWT-01 and *Bacillus cereus* ZNT-03 lead to distinct adsorption capacities for Cr(VI). The simpler cell wall structure of ZNT-03 make it easier to expose surface functional groups, which is more conducive to the reduction of Cr(VI) and the formation of stable complexes, thereby enhancing the adsorption efficiency. The complex structure of cell wall in MWT-01 impedes the interaction between surface functional groups and Cr(VI), affecting the adsorption capacity of Cr(VI). This study provides support for selecting and optimizing microbial adsorbent to remove Cr(VI).

Key words: Cr(VI); microbial adsorbent; adsorption; mechanism

水体重金属污染是备受关注的环境问题之一^[1]。铬(Cr)作为一种重要原材料被广泛应用于纺织印染、制革厂、金属电镀等行业,是水体重金属污染的重要来源^[2]。废水中的铬主要以三价铬Cr(III)和六价铬Cr(VI)形态存在^[3]。Cr(VI)具有更高的环境迁移性、生态毒性,可诱发人体消化道肿瘤、肝损伤等一系列疾病^[4],是铬污染的主要形式。

目前,处理废水中Cr(VI)的方法主要包括化学沉淀、离子交换、电化学法和生物吸附法等。微生物吸附Cr(VI)因其吸附效率高、成本低、环境友好等优点受到越来越多的关注。已有研究证实,酵母菌、芽孢杆菌、青霉菌等微生物能够有效吸附水体中Cr(VI)。Tan等^[5]研究发现,芽孢杆菌CRB-B1在37℃、pH为7.0、振荡速度150 r/min环境条件下能有效吸附Cr(VI); Campaña-Pérez等^[6]研究发现,厄瓜多尔本地酵母(*Kazachstania yasuniensis*)对100 mg/L Cr(VI)吸附效率可达80%以上,Cr(VI)吸附过程仅需10~30 min,证明了非常规酵母作为微生物吸附材料用于Cr(VI)污染水体修复的潜力;Evy Alice Abigail等^[7]报道了一种土著真菌生物吸附剂青霉菌MSR1对初始浓度为67.8 mg/L Cr(VI)生物吸附率可达79.9%。上述研究表明,无论是细菌如芽孢杆菌,还是真菌如青霉菌和酵母,均能有效吸附Cr(VI)。由此可见,丰富Cr(VI)吸附微生物种类对于开发新型微生物吸附材料有非常重要的意义。

本研究从受重金属污染的土壤中筛选出具有Cr(VI)抗性的掷孢酵母MWT-01(*Sporobolomyces carnicolor* MWT-01)和蜡样芽孢杆菌ZNT-03(*Bacillus cereus* ZNT-03),比较研究MWT-01和ZNT-03吸附Cr(VI)性能及机理。

1 材料与方法

1.1 材料

所有生物化学试剂,包括牛肉膏、酵母浸出粉、蛋白胨、葡萄糖、MgSO₄、KCl、CaCl₂、NaCl、K₂Cr₂O₇、NaOH等均为分析纯试剂。溶液使用去离子水制备。

1.2 微生物筛选

MWT-01和ZNT-03均是从湖南省湘潭市重金属污染土壤中分离得到。分离过程如下:1 g土壤稀释到1 mL无菌水中,通过梯度稀释法稀释至10⁻⁵ g/L;取100 μL 10⁻⁵ g/L土壤溶液分别涂布到含重金属的YPD培养基和牛肉膏蛋白胨培养基上,25℃条件下培养12~72 h;选取单个微生物纯化、保存。微生物经中国典型培养物保藏中心(武汉大学)鉴定,分别命名为掷孢酵母MWT-01和蜡样芽孢杆菌ZNT-03。

1.3 吸附试验

配制浓度为1 000 mg/L Cr(VI)母液,根据实验设计将原液稀释到所需浓度。使用1 mol/L HCl或NaOH调节溶液pH。

在25℃,25 mg/L Cr(VI)条件下研究不同投加量(0.5、1.0、2.0、3.0 g/L)、不同pH(2、3、4、5、6、7、8)和共存离子(K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻)对微生物吸附Cr(VI)的影响。除研究投加量影响外,其余实验中微生物投加量均为1.0 g/L。

溶液中Cr(VI)的质量浓度通过火焰原子吸收分光光度计测定。Cr(VI)的吸附率和吸附量公式如下:

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附容量,mg/g; ρ_0 为Cr(VI)的初始质量浓度,mg/L; ρ_t 为 t 时刻Cr(VI)的质量浓度,mg/L; ρ_e 为平衡时Cr(VI)的质量浓度,mg/L; η 为Cr(VI)的吸附效率,%; V 为溶液体积,mL; m 为吸附剂质量,mg。

1.4 等温线和动力学试验

不同温度(10、25、40℃)条件下,使用1 g/L吸附剂吸附不同浓度的Cr(VI)溶液(5、10、20、40、60、80、100 mg/L),吸附12 h后测定上清液中Cr(VI)浓度研究吸附等温线。

25℃条件下,使用1 g/L吸附剂吸附25 mg/L Cr(VI),不同时间(第10、20、30、45分钟及1、1.5、2、3、4、5、6、7小时)取样测试,研究吸附动力学。Langmuir和Freundlich吸附方程如下:

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (4)$$

式中, C_e 为平衡浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; K_L 为Langmuir吸附系数; $q_{\max}$ 为最大吸附量,mg/g; K_F 为Freundlich吸附系数; $1/n_F$ 是与吸附强度有关的经验参数,取决于吸附剂的异质性。

准一级和准二级动力学方程如下:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{q_e t}{\frac{1}{q_e \cdot k_2} + t} \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡吸附容量,mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附容量,mg/g; k_1 是准一级吸附率常数,min⁻¹; k_2 是准二级吸附率常数,g/(mg·min); t 为吸附时间,min。

1.5 材料表征

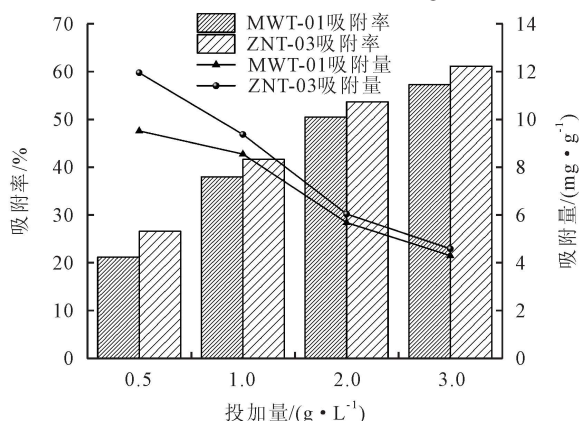
对MWT-01和ZNT-03吸附Cr(VI)前后进行FTIR和XPS表征,比较研究MWT-01和ZNT-03吸附Cr(VI)机理。

2 结果与讨论

2.1 吸附性能研究

2.1.1 投加量对Cr(VI)吸附的影响

本文研究了不同投加量对Cr(VI)吸附的影响。如图1所示,当投加量由0.5 g/L提高到3 g/L,2种微生物对Cr(VI)的去除率分别从21.15%(MWT-01)和26.56%(ZNT-03)增加到57.25%和61.11%。这说明随着微生物投加量的增加,去除率呈上升趋势。然而,随着微生物投加量的增加,2种菌的吸附量均呈现下降趋势。其原因是,随着微生物投加量的增加,菌体与Cr(VI)的接触机会增加,使得更多的Cr(VI)被有效吸附。虽然提高微生物投加量可以提高Cr(VI)吸附率,但是提高微生物投加量导致部分微生物吸附位点不能被有效利用,整体利用效率降低,Cr(VI)吸附量减小。综合考虑去除率和吸附量2个因素,最终确定MWT-01和ZNT-03的投加量均为1 g/L。



注: $C_0=20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=2$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图1 投加量对Cr(VI)吸附的影响

Fig.1 Effects of microbial dosage on the adsorption of Cr(VI)

2.1.2 pH值对Cr(VI)吸附的影响

pH值是影响微生物吸附重金属的重要因素。不同pH条件下,Cr(VI)在水溶液中主要以 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 H_2CrO_4 形态存在^[8]。由图2可知,pH值为2~8时,2种菌对Cr(VI)的吸附效果均呈下降趋势,当pH=2时,2种菌对Cr(VI)的吸附效率最高,吸附量分别为11.53 mg/g (ZNT-03)和8.25 mg/g(MWT-01);当pH=8时,ZNT-03吸附量仅为0.05 mg/g,pH值对ZNT-03吸附Cr(VI)影响更显著。当pH较低时,微生物表面带正电荷,与带负电荷的Cr(VI)形成静电吸引,Cr(VI)吸附效率提高。随着pH值增加,微生物表面正电荷减少, OH^- 浓度增加, OH^- 与Cr(VI)竞争微生物表面吸附位点,Cr(VI)吸附效率降低。同时,由于微生物表面携带更多的负电荷,与Cr(VI)发生静电排斥,导致吸附率降低^[9]。pH对ZNT-03吸附Cr(VI)影响更显著是因为其表面成分更易受pH影响。上述结果表明,静电相互作用是Cr(VI)吸附去除的重要机理。

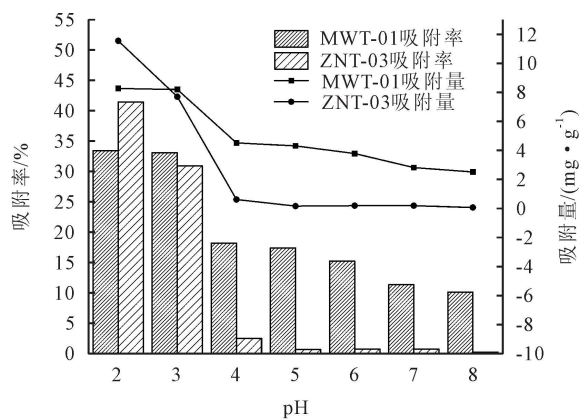
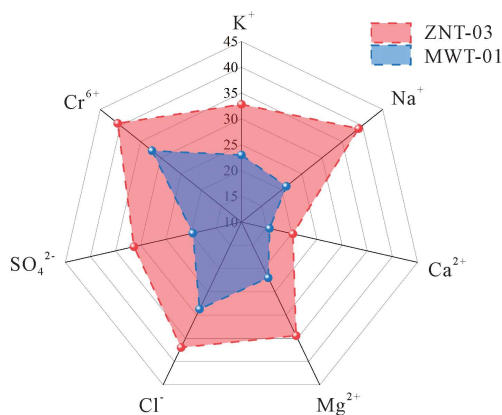


图2 pH对Cr(VI)吸附的影响

Fig.2 Effects of pH on the adsorption of Cr(VI)

2.1.3 不同干扰离子对Cr(VI)吸附的影响

如图3所示,本文研究了 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 6种离子影响下MWT-01和ZNT-03对Cr(VI)的吸附。在 Ca^{2+} 存在的条件下,两种菌吸附Cr(VI)效率最低,分别为20.23%(ZNT-03)和15.58%(MWT-01)。6种干扰离子对MWT-01吸附Cr(VI)的影响顺序依次为 $\text{Ca}^{2+}>\text{SO}_4^{2-}>\text{K}^+>\text{Mg}^{2+}>\text{Cl}^->\text{Na}^+$,而对ZNT-03吸附Cr(VI)的影响顺序为 $\text{Ca}^{2+}>\text{SO}_4^{2-}>\text{Na}^+>\text{Mg}^{2+}>\text{Cl}^->\text{K}^+$ 。阳离子对两种菌吸附Cr(VI)的影响程度不同,可能是不同阳离子的电荷密度导致其与细胞相互作用强度不同所致^[10]。 Ca^{2+} 具有较高的电荷密度,能够与细胞表面的带负电荷的官能团形成较强的静电相互作用,对Cr(VI)吸附影响最大。 SO_4^{2-} 对微生物吸附Cr(VI)的影响比 Cl^- 更显著,可能是因为共存阴离子与带负电荷Cr(VI)竞争性结合微生物表面吸附位点, Cl^- 与微生物表面官能团静电吸引弱于 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 与微生物表面带正电荷的阳离子发生反应,减少了Cr(VI)吸附位点的数量。



注: 图中数字为吸附率, 单位为%。

图3 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 对Cr(VI)吸附的影响
Fig.3 The effects of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-} on the adsorption of Cr(VI)

2.1.4 吸附等温线

如图4所示,本文采用Langmuir和Freundlich吸附模型研究微生物吸附Cr(VI),随着Cr(VI)浓度的增大,两种菌平衡吸附量不断增大,逐步达到平衡。这

说明随着吸附量的增加,重金属逐渐占据微生物吸附剂表面的吸附位点,最终达到饱和。由表 1 可知,在吸附温度为 40 ℃时,ZNT-03 对 Cr(VI)的最大吸附量为 77.75 mg/g,MWT-01 对 Cr(VI)的最大吸附量为 58.58 mg/g。当吸附温度为 5 ℃和 25 ℃时,ZNT-03 对 Cr(VI)的最大吸附量和 K_L 值均大于 MWT-01,蜡样芽孢杆菌比掷孢酵母属表现出更强的 Cr(VI)吸附能力。Langmuir 等温线拟合效果更好,表明 MWT-01 和 ZNT-03 的吸附行为主要是单分子吸附。由于吸附位点均匀地分布在微生物表面,一个吸附位点被 Cr(VI)占据,该位置不能发生进一步吸附。随着温度的升高,微生物细胞表面更多的吸附位点与 Cr(VI)结合,

从而增加了 Cr(VI)的吸附量。

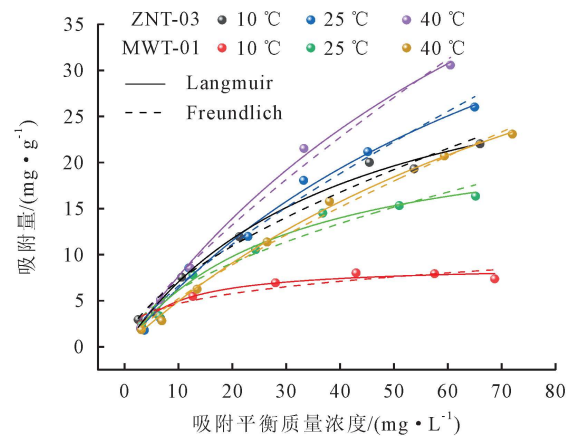


图4 MWT-01和ZNT-03对Cr(VI)的吸附等温线
Fig.4 Adsorption isotherm of Cr(VI) by MWT-01 and ZNT-03

表 1 等温线拟合参数							
Table 1 Isotherm fitting parameters							
微生物吸附菌株	$T/^\circ\text{C}$	Langmuir模型			Freundlich模型		
		$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	R^2	$1/n$	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n})$	R^2
ZNT-03	10	35.63	40.86	0.988	0.62	1.71	0.978
	25	61.12	86.49	0.989	0.76	1.15	0.975
	40	77.75	91.92	0.997	0.78	1.26	0.987
MWT-01	10	8.85	7.94	0.965	0.30	2.33	0.843
	25	24.54	30.26	0.984	0.56	1.69	0.950
	40	58.58	109.09	0.997	0.77	0.88	0.990

2.1.5 吸附动力学

由图5可知在开始的30 min内,MWT-01和ZNT-03对Cr(VI)的吸附速率较快。这是因为反应起始阶段微生物表面均匀分布着大量吸附位点且体系中Cr(VI)的质量浓度较高,使其具有较高传质推动力^[11]。随着体系中Cr(VI)质量浓度的降低以及微生物表面的吸附位点被持续占据,吸附速率逐步降低,并在100 min时达到吸附平衡。如表2所示,两种菌的准一级动力学拟合和准二级动力学拟合均能较好地描述吸附过程,这说明两种菌吸附Cr(VI)的过程中表面吸附和化学吸附同时存在。由于准二级动力学拟合的相关系数更接近于1,因此两种菌对Cr(VI)的吸附主要受吸附质向吸附剂界面的传输调控。ZNT-03对Cr(VI)吸附更快,且达到平衡时的最大吸附量相比

MWT-01 更高,说明 ZNT-03 对 Cr(VI)的吸附效果相比于 MWT-01 更好。

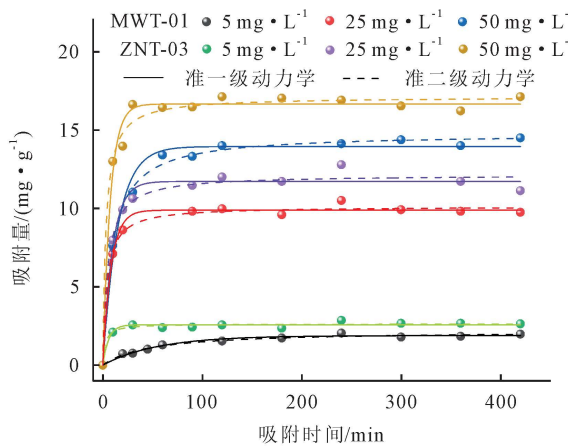


图5 MWT-01和ZNT-03对Cr(VI)的吸附动力学
Fig.5 Adsorption kinetics of Cr(VI) by MWT-01 and ZNT-03

表 2 动力学拟合参数							
Table 2 Kinetic fitting parameters							
微生物吸附菌株	$\rho_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学		
		$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
ZNT-03	5	2.57	0.17	0.963	2.63	0.155	0.967
	25	11.73	0.10	0.980	12.15	0.017	0.984
	50	16.67	0.13	0.983	17.12	0.019	0.987
MWT-03	5	1.89	0.02	0.972	2.18	0.010	0.977
	25	9.89	0.12	0.992	10.13	0.025	0.992
	50	13.95	0.07	0.984	14.79	0.007	0.996

2.2 吸附机理

2.2.1 FTIR 分析

如图6所示为MWT-01和ZNT-03吸附Cr(VI)前后的FTIR图。两种菌体的红外光谱表现出相近特点,说明它们表面具有相似的官能团。吸附前,两种菌在 $3\ 600\sim 3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处均有一个较宽的吸收峰,说明吸附剂表面存在 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 。这主要来源于微生物表面的多糖和蛋白质的 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 拉伸振动^[12],暗示细胞壁上的羟基可能直接参与Cr(VI)相互作用。 $2\ 925\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由 $\text{C}-\text{H}$ 拉伸振动引起^[13]。在 $1\ 657\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是结合在酮或醛上的 $\text{C}=\text{O}$ 。特征带约 $1\ 061\text{ cm}^{-1}$ 的峰归因于 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 拉伸振动^[14]。ZNT-03在 $1\ 544.86\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由于酰胺Ⅱ键 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲^[15],在 $1\ 239\text{ cm}^{-1}$ 是磷酰基存在的特征吸收峰^[5]。MWT-01在 $3\ 407\text{ cm}^{-1}$ 的峰值说明其表面存在酚羟基^[16]。在 700 cm^{-1} 以下的区域观察到的峰主要由金属配体的振动引起。

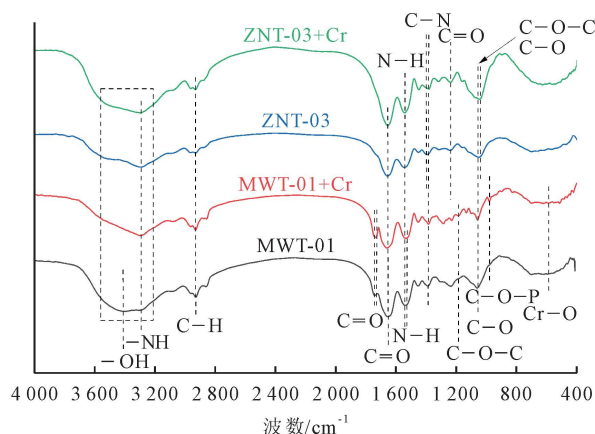


图6 MWT-01和ZNT-03吸附Cr(VI)前后的FTIR光谱图
Fig.6 FTIR spectra of MWT-01 and ZNT-03 before and after adsorption of Cr(VI)

吸附Cr(VI)后,对于MWT-01而言,位于 $1\ 537.77\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 388.14\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别移动至 $1\ 529.75\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 383.77\text{ cm}^{-1}$,主要是因为Cr(VI)与蛋白质或脂肪酸发生相互作用导致酰胺Ⅱ键的 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动以及蛋白质中 $\text{C}-\text{N}$,脂肪酸和氨基酸中的 $\text{COO}-$ 拉伸振动^[15];由于酰胺基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动作用,位于细胞蛋白质酰胺Ⅰ带 $1\ 738.64\text{ cm}^{-1}$ 处的峰移动至 $1\ 731.04\text{ cm}^{-1}$,进一步说明微生物表面蛋白质参与了Cr(VI)吸附^[17];在 $1\ 183.94\text{ cm}^{-1}$ 和 980.00 cm^{-1} 出现了新的峰值,是由于Cr(VI)吸附到微生物表面引发了多糖结构中的化学键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ 的振动模式发生变化;在 586 cm^{-1} 处出现了新的峰,表明Cr(VI)吸附和积累过程中微生物表面产生 $\text{Cr}-\text{O}$ 振动^[18],说明络合作用是微生物吸附Cr(VI)的重要机制。 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 拉伸的变化表明羧基在Cr(VI)吸附中起了重要作用^[19]。上述结果表明,MWT-01细胞表面的羟基、羧基、酰胺和

磷酸官能团与Cr(VI)的吸附有关。对于ZNT-03而言,位于 $1\ 395.64\text{ cm}^{-1}$ 处的峰振动至 $1\ 382.68\text{ cm}^{-1}$,表明了 $\text{C}-\text{N}$ 参与了Cr(VI)的吸附过程^[15];位于 $1\ 051.09\text{ cm}^{-1}$ 处的峰移动至 $1\ 043.83\text{ cm}^{-1}$,归因于 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 拉伸振动^[14],这些变化证实了ZNT-03细胞表面的羧基(COOH)和醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)等含氧官能团参与了Cr(VI)的吸附。这些官能团可能通过氧化还原、表面络合等方式与Cr(VI)发生相互作用^[12]。FTIR结果表明,MWT-01和ZNT-03细胞表面羟基、羧基、酰胺基团等官能团与Cr(VI)发生表面络合作用,增强了微生物对Cr(VI)的吸附能力。

MWT-01和ZNT-03在细胞壁组成上的差异直接影响了它们对Cr(VI)的吸附能力。ZNT-03作为原核单细胞微生物,其细胞壁结构相对简单,主要由肽聚糖和蛋白质组成^[20],这些成分中的含氧官能团如羧基、醚键更容易暴露与Cr(VI)相互作用,从而提高吸附效率。相比之下,MWT-01作为真核单细胞微生物,其细胞壁结构更为复杂,包括几丁质、葡聚糖、甘露聚糖和糖蛋白等成分^[21],但由于细胞壁成分、结构复杂,官能团不易暴露,影响了微生物表面官能团与Cr(VI)相互作用。因此,真核微生物MWT-01相较于原核微生物ZNT-03吸附Cr(VI)能力更弱。

2.2.2 XPS 分析

如图7可知,吸附后MWT-01和ZNT-03表面均观察到Cr的XPS峰,说明Cr(VI)被吸附到了微生物表面。Cr(VI)和Cr(Ⅲ)的 $\text{Cr } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cr } 2p_{1/2}$ 峰说明吸附到微生物表面的大部分Cr(VI)被还原成Cr(Ⅲ)。ZNT-03(图8(a))和MWT-01(图8(b))吸附前后的 $\text{C } 1s$ 峰证实 284.8 、 286.36 和 288.13 eV 分别对应 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ ^[22]。吸附Cr(VI)前后, $\text{C}-\text{O}$ 变化说明微生物表面还原性官能团(如 $-\text{CHO}$)参与了Cr(VI)还原。 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 结合能位移可能是因为微生物表面羧基、酰胺等官能团参与了Cr(VI)的吸附。如图8(c)和图8(d), 531.26 、 532.27 和 533.13 eV 分别对应ZNT-03和MWT-01表面 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ ^[23]。吸附Cr(VI)后,两种微生物表面 $\text{C}-\text{O}$ 减少, $\text{C}=\text{O}$ 增加,可能是由于半缩醛或缩醛基团中的 $\text{C}-\text{O}$ 被Cr(VI)氧化为 $\text{C}=\text{O}$,Cr(VI)则被还原成Cr(Ⅲ)^[24]。 $-\text{OH}$ 峰的变化则说明羧基、羟基参与了Cr(VI)和Cr(Ⅲ)的吸附还原。 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 的结合能位置变化进一步说明微生物表面羧基、羟基等含氧官能团参与了Cr(VI)的吸附和还原。从ZNT-03和MWT-01的 $\text{N } 1s$ 光谱图(图8(e)和8(f))可以看出微生物表面存在 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}_3^+$,这些基团主要来源于微生物表面蛋白质^[25]。Cr(VI)吸附前后 $-\text{NH}_2$ 变化说明 $-\text{NH}_2$ 作为电子供体还原Cr(VI)。此

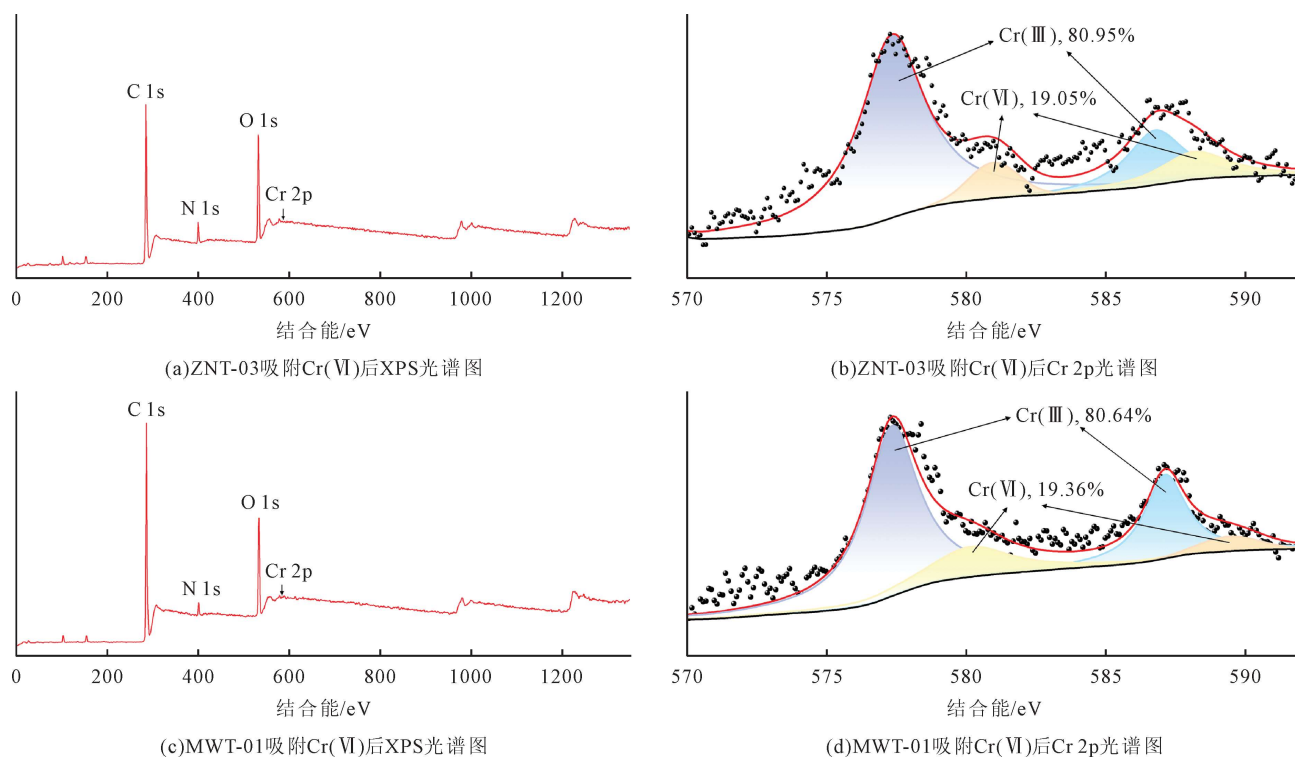


图7 ZNT-03和MWT-01吸附Cr(VI)后XPS及Cr 2p光谱图
Fig.7 XPS and high-resolution XPS spectra of ZNT-03 and MWT-01 after Cr(VI) adsorption

外,带正电荷的 —NH_3^+ 可以通过静电相互作用吸附Cr(VI)。XPS分析结果证实,微生物表面羧基、羟基等含氧官能团和氨基等含氮官能团能够提供电子还原Cr(VI)成Cr(III),与此同时,相关基团还可以通过静电吸引和络合反应吸附Cr(VI)。

3 结论

本文以掷孢酵母MWT-01和蜡样芽孢杆菌ZNT-03作为微生物吸附材料,研究了两种菌对水体中Cr(VI)的吸附,得到如下结论。

(1)MWT-01和ZNT-03对Cr(VI)均具有良好的吸附去除效果,当投加量为1.0 g/L,pH为2,温度为40℃时,MWT-01和ZNT-03吸附能力最佳,对Cr(VI)的吸附量分别达到58.58 mg/g和77.75 mg/g。

(2)在不同阴、阳离子干扰下,MWT-01和ZNT-03对Cr(VI)仍保持较好的吸附性能;两种菌对Cr(VI)的吸附均更符合准二级动力学,表明两种菌对Cr(VI)的吸附均受控于吸附质在吸附剂表面的化学吸附;两种菌对Cr(VI)的吸附均更符合Langmuir模型,表明两种菌吸附过程主要为单分子层吸附。

(3)FTIR和XPS表征结果证实掷孢酵母和蜡样芽孢杆菌表面的含氧和含氮官能团不仅提供了吸附位点,还参与了Cr(VI)的还原。两种菌对Cr(VI)的吸附去除机制包括静电相互、络合作用、氧化还原作用。

(4)真核微生物MWT-01含有更复杂细胞壁成分

和细胞壁结构,影响了其与Cr(VI)相互作用,而原核微生物ZNT-03细胞壁结构更简单,表面官能团更易暴露,与Cr(VI)的相互作用更强,对Cr(VI)吸附效果更佳,表现出优于MWT-01的吸附能力。

综上所述,掷孢酵母MWT-01和蜡样芽孢杆菌ZNT-03均能应用于水体中Cr(VI)吸附去除。

【参考文献】

- [1] Yang X J, Zhao Z W, Yu Y, et al. Enhanced biosorption of Cr(VI) from synthetic wastewater using algal-bacterial aerobic granular sludge: batch experiments, kinetics and mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2020,251: 117323.
- [2] Kazemi A, Esmailbeigi M, Sahebi Z, et al. Health risk assessment of total chromium in the qanat as historical drinking water supplying system[J]. Science of the Total Environment, 2022,807:150795.
- [3] Tang Y L, Zhao J T, Zhou J F, et al. Highly efficient removal of Cr(III)-poly(acrylic acid) complex by coprecipitation with polyvalent metal ions: performance, mechanism, and validation[J]. Water Research, 2020,178:115807.
- [4] Goswami R, Bhagat C, Lollen I, et al. Potential arsenic-chromium-lead co-contamination in the hilly terrain of Arunachal Pradesh, north-eastern India: genesis and health perspective[J]. Chemosphere, 2023,323:138067.
- [5] Tan H, Wang C, Zeng G Q, et al. Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain[J].

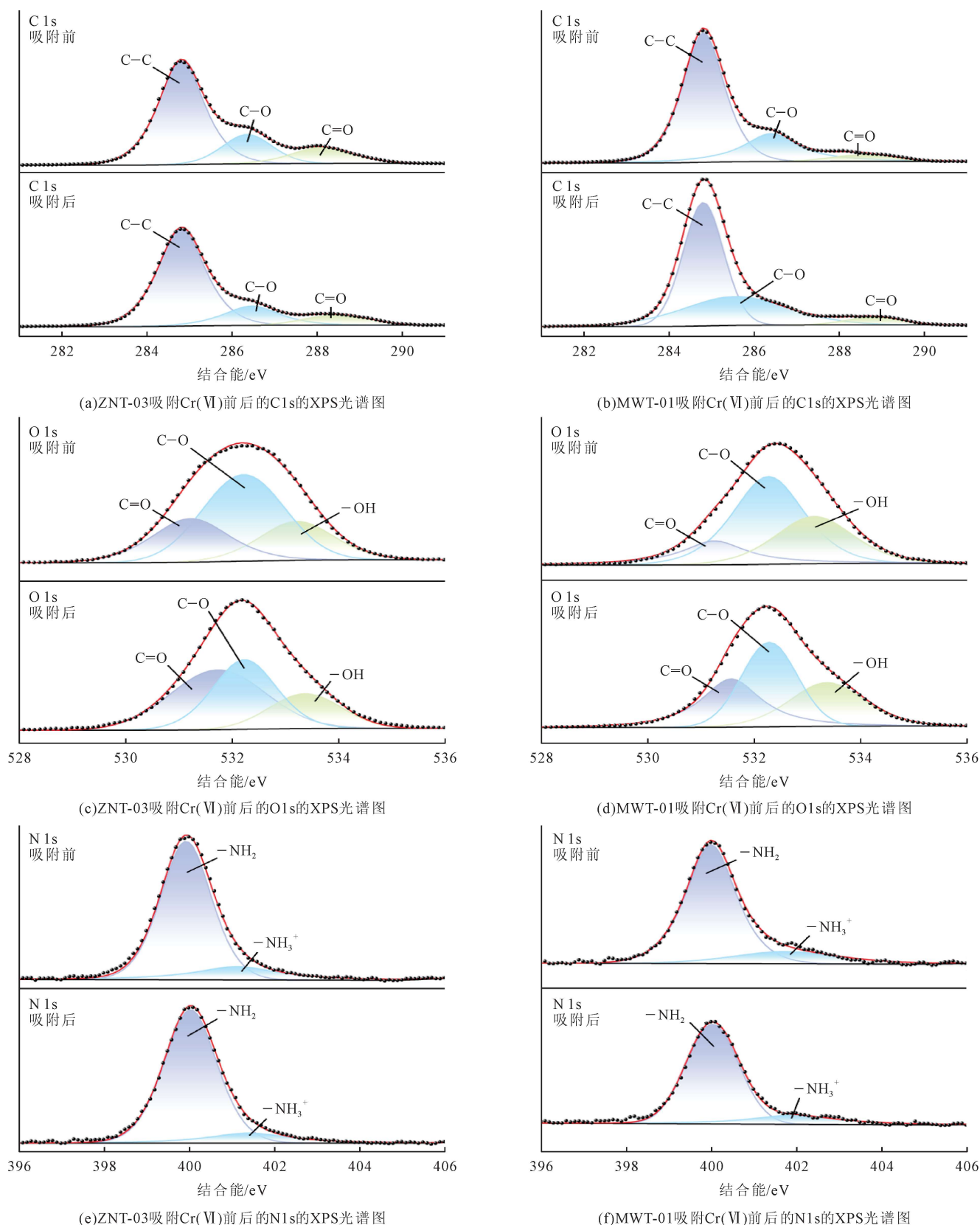


图8 ZNT-03和MWT-01吸附Cr(VI)前后的C 1s、O 1s、N 1s的XPS光谱图

Fig.8 High-resolution XPS spectra of C 1s, O 1s and N 1s before and after adsorption of Cr(VI) by ZNT-03 and MWT-01

Journal of Hazardous Materials, 2020,386:121628.

- [6] Campaña-Pérez J F, Portero Barahona P, Martín-Ramos P, et al. Ecuadorian yeast species as microbial particles for Cr(VI) biosorption[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019,26(27):28162-28172.

- [7] Evy Alice Abigail M, Samuel M S, Chidambaram R. Hexava-

lent chromium biosorption studies using *Penicillium griseofulvum* MSR1, a novel isolate from tannery effluent site: Box-Behnken optimization, equilibrium, kinetics and thermodynamic studies[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015,49:156-164.

- [8] Li Min, Zhao Bing, Li Chuanbin, et al. The ultra-high ad-

- sorption performance of 8-HQ nanofibers for Cr(VI) in water[J]. Journal of Safety and Environment, 2024,24(8):3227–3234.
- [9] Hu Y T, Chen N, Liu T, et al. The mechanism of nitrate–Cr(VI) reduction mediated by microbial under different initial pHs[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122434.
- [10] Dong L Y, Liang J S, Li Y, et al. Effect of coexisting ions on Cr(VI) adsorption onto surfactant modified *Auricularia auricula* spent substrate in aqueous solution[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018,166:390–400.
- [11] Zhang Y, Shi R X, Yang P, et al. Fabrication of electronspun porous CeO₂ nanofibers with large surface area for pollutants removal[J]. Ceramics International, 2016,42(12):14028–14035.
- [12] Doshi H, Ray A, Kothari I L. Biosorption of cadmium by live and dead *Spirulina*: IR spectroscopic, kinetics, and SEM studies[J]. Current Microbiology, 2007, 54(3): 213–218.
- [13] Yang W H, Sun T, Sun Y B. Adsorption mechanism of Cd²⁺ on microbial inoculant and its potential for remediation Cd-polluted farmland soils[J]. Chemosphere, 2024,352:141349.
- [14] Zhou Y Y, Xue C, Gan L, et al. Simultaneous removal of triclosan and Cd(II) by bio-reduced graphene oxide and its mechanism[J]. Chemosphere, 2023,311:137021.
- [15] Chang J J, Deng S J, Liang Y, et al. Cr(VI) removal performance from aqueous solution by *Pseudomonas* sp. strain DC-B3 isolated from mine soil: characterization of both Cr(VI) bioreduction and total Cr biosorption processes[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019,26(27):28135–28145.
- [16] Yun Y S, Park D, Park J M, et al. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass[J]. Environmental Science and Technology, 2001,35(21):4353–4358.
- [17] Rafi S, Shoaib A, Awan Z A, et al. Chromium tolerance, oxidative stress response, morphological characteristics, and FTIR studies of phytopathogenic fungus *Sclerotium rolfsii* [J]. Folia Microbiologica, 2017,62(3):207–219.
- [18] Li Z X, Cui E T, Gu N P, et al. Unveiling the biointerfaces characteristics and removal pathways of Cr(VI) in *Bacillus cereus* FNXJ1–2–3 for the Cr(VI)–to–Cr(0) conversion[J]. Environmental Research, 2024,251:118663.
- [19] Kalola V, Desai C. Biosorption of Cr(VI) by *Halomonas* sp. DK4, a halotolerant bacterium isolated from chrome electroplating sludge[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020,27(22):27330–27344.
- [20] Dörr T, Moynihan P J, Mayer C. Editorial: bacterial cell wall structure and dynamics[J]. Frontiers in Microbiology, 2019,10:2051.
- [21] Bowman S M, Free S J. The structure and synthesis of the fungal cell wall[J]. BioEssays, 2006,28(8):799–808.
- [22] Wei C, Xiang C, Ren E H, et al. Synthesis of 3D lotus biochar/reduced graphene oxide aerogel as a green adsorbent for Cr(VI)[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020,253: 123271.
- [23] Li J Q, He F F, Shen X Y, et al. Pyrolyzed fabrication of N/P co-doped biochars from (NH₄)₃PO₄-pretreated coffee shells and appraisalment for remedying aqueous Cr(VI) contaminants[J]. Bioresource Technology, 2020,315:123840.
- [24] Kang F X, Qu X L, Alvarez P J J, et al. Extracellular saccharide-mediated reduction of Au³⁺ to gold nanoparticles: new insights for heavy metals biomineralization on microbial surfaces[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51(5):2776–2785.
- [25] Wang L, Liu W, Wang T, et al. Highly efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225:153–163.