

徐湘薇,张云,胡云峰.深海来源芽孢杆菌对结晶紫的吸附[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2025,40(2):106-116.doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2025.02.013

XU X W, ZHANG Y, HU Y F. Adsorption Studies of Crystalline Violet by Deep-sea *Bacillus*[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2025, 40(2): 106-116.doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2025.02.013

深海来源芽孢杆菌对结晶紫的吸附

徐湘薇^{1,2,3,4,6}, 张云^{1,5}, 胡云峰^{1,2,3,4*}

(1.中国科学院南海海洋研究所,广东广州510301;2.中国科学院南海海洋研究所热带海洋生物资源与生态实验室,广东广州510301;
3.中国科学院南海海洋研究所广东省海洋药物重点实验室,广东广州510301;
4.南方海洋科学与工程广东省实验室(广州),广东广州511458;
5.中国科学院南海海洋研究所仪器设备公共服务中心,广东广州510301;6.中国科学院大学,北京100049)

摘要:从深海环境样品中分离了1株可高效吸附结晶紫的芽孢杆菌 *Bacillus megaterium* LM-44,分别使用硅胶与大孔树脂对其进行固定,并探究其最佳吸附条件与吸附过程.结果表明:游离菌株、硅胶固定化微生物和大孔树脂固定化微生物的最佳吸附剂质量浓度分别为1.187, 6, 10 g/L,最佳pH值均为9.0,最适温度为30℃,吸附时间分别为10, 30, 120 min,对100 mg/L结晶紫的去除率分别为78%, 98%, 84%. *Bacillus megaterium* LM-44在高盐和碱性环境中表现出稳定、高效的吸附性能.动力学与等温模型拟合结果表明:游离微生物吸附过程符合准一级、准二级动力学模型,并且与Langmuir等温吸附模型的拟合度较高,最大吸附容量为147 mg/L,而固定化微生物则更符合准二级动力学模型和Freundlich等温吸附模型.

关键词:结晶紫;深海巨大芽孢杆菌;微生物吸附;高吸附容量

中图分类号:O647.33 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2025)02-0106-11

Adsorption Studies of Crystalline Violet by Deep-sea *Bacillus*

XU Xiangwei^{1,2,3,4,6}, ZHANG Yun^{1,5}, HU Yunfeng^{1,2,3,4}

(1. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China;
2. Key Laboratory of Tropical Marine Bio-resources and Ecology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China;
3. Guangdong Key Laboratory of Marine Material Medical, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 4. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory, Guangzhou 511458, China;
5. Equipment Public Service Center, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China;
6. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A strain of *Bacillus megaterium* LM-44, which can efficiently adsorb crystalline violet, is isolated from a deep-sea environmental sample species. It was immobilized by silica gel and macroporous resin, and its optimal adsorption conditions and adsorption process are investigated. The optimum adsorbent concentrations for the free strain, silica gel Immobilized microorganism and macroporous resin immobilized microorganism are 1.187, 6 and 10 g/L respectively; the optimum pH is 9.0 and the optimum temperature is 30℃ for all, the adsorption times are 10, 30 and 120 min respectively, and the removal rates of 100 mg/L crystalline violet are 78%, 98% and 84% respectively. *Bacillus megaterium* LM-44 show stable and efficient adsorption in both high

收稿日期:2022-07-27

基金项目:南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项资助项目(GML2019ZD0406);国家自然科学基金资助项目(21302199)

*通信作者, E-mail: yunfeng.hu@scsio.ac.cn

salt and alkaline environments. The kinetic and isothermal model data show that the free microorganisms is suited to both the pseudo-first-order and pseudo-second-order models, and fit the Langmuir isothermal model better with a maximum sorption capacity of 147 mg/L, while the immobilized microorganisms fit the pseudo-second-order model and Freundlich models better.

Keywords: crystalline violet; deep-sea *Bacillus megaterium*; microbial adsorption; high adsorption capacity

纺织业约占全球产值的7%,是重要的工业支柱之一,同时也是主要的工业污染来源之一^[1-2].生产过程中产生的染料废水若直接排放至自然水体,将严重破坏生态环境^[3].染料废水主要通过以下途径影响生态环境^[4]:增加水体含盐量和化学需氧量,直接破坏水体环境^[5];降低水体透光性,阻碍水生植物的光合作用,抑制其生长^[6-7].此外,染料分子可通过食物链进入生物体内,其持久性、毒性和诱变性可能导致人体肾脏、肝脏、大脑、生殖系统和中枢神经系统的功能障碍或突变,进而危害人类健康^[8-12].目前已有多种方法用于处理印染废水,其中,生物处理因其成本低、操作简便、无二次污染以及生态友好性,被认为是一种可行的替代方案^[13-15].然而,生物处理需要严格的外部环境条件,如营养、温度和pH值,且处理周期较长^[16].此外,染料分子通常具有较强的抗降解性,在光、热和氧化剂等条件下都较稳定^[17],大多数染料对微生物降解具有较强的抵抗力,尤其是好氧细菌和活性污泥难以完全降解染料.因此,吸附法在处理这一类废水方面展现出更高的效率.吸附法通过吸附剂的表面活性将污染物聚集并去除^[18-20],其主要优势包括吸附剂的来源广泛、成本低、设计简单、效率高、毒性低和环境影响小,以及产生较少的污泥和其他残留物^[21-22].

近年来,吸附技术已趋于成熟,大量改性吸附剂、复合吸附剂或多功能材料被开发并应用于实际.如HOMAGAI等^[23]利用改性稻壳吸附结晶紫;LIPATOVA等^[24]制备改性壳聚糖用于吸附阴离子染料等.此外,从真菌、藻类和细菌中也发现了多种具有染料吸附能力的微生物^[25-27],如AHMAD等^[28]使用芽孢杆菌生物炭复合吸附剂吸附染料.微生物吸附剂因其来源丰富、成本低和无二次污染的特点,在废水处理领域展现出显著的优势.然而,微生物吸附剂易受温度、pH值和盐度等条件的影响,而染料废水通常呈碱性且含盐量较高,一般传统生物法都存在反应周期较长、耐盐性差和吸附作用不稳定等局限性.因此,寻求具有高效吸附能力、耐盐性强且吸附作用稳定的菌株仍然是研究的重点.三苯甲烷染料是继偶氮和蒽醌染料之后使用量最大的合成染料,广泛应用于印染、纺织、纸张和塑料制品等行业.结晶紫(CV)作为一种典型的三苯甲烷染料,其降解产物苯酚及中间体等已被证明对生物体具有毒性.本实验室前期从南海深海环境样品中分离出1株对偶氮染料亚甲基蓝(MB)和CV均具有稳定脱色性能的芽孢杆菌*Bacillus* sp. LM-24,在吸附剂浓度为1.216 g/L(质量浓度,下同),pH=9,30℃,150 r/min的条件下反应30 min,该菌株对10 mg/L MB溶液的去除率为88%,对10 mg/L CV溶液的去除率为89%^[29-30].本研究开发的南海深海芽孢杆菌*Bacillus megaterium* LM-44与*Bacillus* sp. LM-24相比,具有更高的吸附容量,并且在无机盐条件下的吸附作用更加稳定.利用无机载体硅胶和有机载体大孔树脂对该菌株进行固定化处理,得到硅胶固定化微生物SIM-44和树脂固定化微生物MRIM-44.通过单因素实验优化其最佳吸附条件,结合动力学和等温吸附模型研究其吸附机制,为微生物吸附剂的进一步开发提供理论基础,并为制备高效、环保的染料吸附剂提供技术参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料

Bacillus megaterium LM-44(分离自南海深海环境样品)、结晶紫(天津市大茂化学试剂厂)、HPD-750大孔树脂(郑州和成新材料科技有限公司)、柱层析硅胶(青岛海洋化工厂分厂)、电热恒温箱(上海一恒科学仪器有限公司)、酶标仪(Infinite M200Pro)和恒温摇床(广州湘喜生物科技有限公司).

液体 Luria-Bertani(LB)培养基:称量1 g 胰蛋白胨、0.5 g 酵母粉和1 g NaCl溶于100 mL蒸馏水,放入高温灭菌锅灭菌.

固体 Luria-Bertani(LB)培养基:称量1 g 胰蛋白胨、0.5 g 酵母粉、1 g NaCl和1.5 g 琼脂糖溶于100 mL

蒸馏水,放入高温灭菌锅灭菌.

1.2 试验方法

1.2.1 菌株分离与筛选

1) 菌株分离:取 0.5 g 样本土壤样品加入 10 mL 液体 LB 培养基中,于 37 ℃,150 r/min 振荡培养 2 h;取 20 μL 培养液接种至固体 LB 培养基中,37 ℃倒置培养 12 h;从固体 LB 培养基中挑取形态各异单菌落接种至液体 LB 培养基中,37 ℃,150 r/min 振荡培养 12 h.

2) 菌株筛选:吸取 2 mL 菌液离心后去除上清液,加入 1 mL, 100 mg/L CV 溶液,150 r/min 振荡反应 2 h 后离心,取上清液在 595 nm 处测量吸光度,计算反应前后的 OD 差值.

1.2.2 湿菌体制备

从固体 LB 培养基中挑取生长良好的单菌株落接种于液体 LB 培养基,37 ℃,150 r/min 振荡培养 12 h;以 1%接种量转接至新的液体 LB 培养基中,37 ℃,150 r/min 振荡培养 12 h.吸取发酵液离心后去除上清液,加入无菌水振荡清洗,再次离心后去除上清液,称重记录湿菌体质量后保存于 4 ℃备用.

1.2.3 固定化微生物的制备

按照 1.2.2 节的方法制备发酵液,离心后去除上清液,加入等体积的无菌水振荡均匀,分装至锥形瓶中.按 10%的比例加入载体,封口后 150 r/min 振荡 2 h,抽滤.用无菌生理盐水冲洗载体表面,放入烘箱中 50 ℃烘干 1 h,得到固定化吸附剂备用.

1.2.4 吸附剂浓度对吸附作用的影响

CV 浓度为 100 mg/L,游离微生物吸附剂的浓度为 0.59~23.74 g/L,硅胶吸附剂的浓度为 1~20 g/L,大孔树脂吸附剂的浓度为 1~20 g/L.于 37 ℃,150 r/min 振荡反应 1 h 后离心,取上清液于 595 nm 处测量吸光度,并按照式(1)和式(2)计算去除率和吸附容量.

$$Y = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\%; \quad (1)$$

$$q = \frac{C_i - C_b}{C_b}. \quad (2)$$

式中:Y 为 CV 的吸附率,%;C_i 为 CV 的初始浓度,mg/L;C_f 为 CV 的终浓度,mg/L;q 为 CV 的吸附容量,mg/g;C_b 为吸附剂的浓度,mg/L.

1.2.5 pH 值对吸附作用的影响

配制 100 mg/L CV 溶液,调节 pH 值为 5.0~10.0.游离微生物吸附剂的浓度为 1.187 g/L,SIM-44 吸附剂的浓度为 10 g/L,MRIM-44 吸附剂的浓度为 6 g/L,每组设 3 个平行试验.于 37 ℃,150 r/min 振荡反应 1 h 后,取上清液于 595 nm 处测量吸光度并计算吸附率.

1.2.6 温度对吸附作用的影响

配制 pH 值为 9.0 的 100 mg/L 的 CV 溶液,吸附剂浓度同 1.2.5 节,每组设 3 个平行试验.分别在 25, 30, 35, 40, 45 ℃的条件下,150 r/min 振荡反应 1 h 后离心,取上清液于 595 nm 处测量 OD 值并记录.

1.2.7 时间对吸附作用的影响

配制 pH 值为 9.0 的 100 mg/L CV 溶液,吸附剂浓度同 1.2.5 节,每组设 3 个平行试验,在温度为 30 ℃,150 r/min 振荡条件下,分别在 5, 10, 30, 60, 120, 180 min 取上清液,在 595 nm 处测量 OD 值并记录.

1.2.8 固定化载体比例对吸附作用的影响

按照 1.2.3 节的方法制备菌悬液,分别以 1%, 2%, 5%, 10%的比例加入载体,封口后 150 r/min 振荡 1.5 h,抽滤后用无菌生理盐水冲洗载体表面,放入烘箱中 50 ℃烘干 1 h.将固定化载体按照最佳吸附剂浓度投入 pH 值为 9.0 的 100 mg/L CV 溶液中,在最佳条件下反应后离心,取上清液于 595 nm 处测量 OD 值并记录.

1.2.9 无机盐对吸附作用的影响

配制 13 种含盐量为 2,10 mmol/L 的 100 mg/L CV 溶液,在最佳反应条件下分别加入游离微生物与大孔树脂固定化微生物吸附剂进行吸附反应.

1.2.10 NaCl 浓度对游离微生物吸附作用的影响

配制 100 mg/L 的 CV 溶液,NaCl 的质量浓度为 0%~10%.吸取 0.2 mL 菌液离心后去除上清液,向离心管中加入 1 mL 含不同质量浓度 NaCl 的 CV 溶液,在最佳反应条件下进行吸附反应.

1.2.11 动力学测定

配制 pH 值为 9.0 的 10 mg/L CV 溶液,分别加入 3 种吸附剂,在最佳条件下分别振荡吸附 5, 30, 60, 120, 180 min 后离心,取上清液于 595 nm 处测量 OD 值并记录,按照式(2)计算吸附容量,并根据式(3)和式(4)对试验结果进行拟合.

准一级动力学方程^[31]:

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-K_1 t}). \quad (3)$$

准二级动力学方程^[32]:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t}. \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; K_1 为准一级动力学模型吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力学模型吸附速率常数,mg/(g · min).

颗粒扩散模型^[33]:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C. \quad (5)$$

式中: k_{id} 为颗粒扩散速率常数,mg/(g · $\text{min}^{1/2}$); C 为与边界厚度相关的常数,mg/g.

1.2.12 等温线测定

配制 50~500 mg/L 的 CV 溶液,在最佳反应条件下加入吸附剂,分别在 298.15, 303.15, 308.15 K 的条件下振荡吸附,离心后取上清液于 595 nm 处测量 OD 值并记录.

Langmuir 等温吸附方程^[34]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}. \quad (6)$$

式中: q_m 为单分子层饱和吸附量; K_L 为吸附系数,L/mg; C_e 为溶液平衡浓度,mg/L.

Freundlich 等温吸附方程^[35]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}. \quad (7)$$

式中: K_F 为吸附量的大小,(mg · g⁻¹)/(mg · L⁻¹)^{1/n}; n 为无量纲常数,表征吸附强度与非线性程度.

2 结果与分析

2.1 菌株分离、筛选与鉴定

从南海深海环境样品中分离出 1 株对 CV 具有高吸附容量的菌株 LM-44,经上海生工公司完成 16S rRNA 测序分析,GenBank 序列编号为 OM232107.结果显示:该菌株与巨大芽孢杆菌 ROA024 高度同源,命名为 *Bacillus megaterium* LM-44.

2.2 单因素优化

2.2.1 吸附剂浓度对吸附作用的影响

吸附剂浓度对吸附作用的影响如图 1 所示.吸附率 Y 随吸附剂浓度的增加而增加,初始增加较快,随后逐渐减缓,说明此时溶液中可用结合位点的数量大于可吸附溶质的数量^[36].在实际应用中,为保证吸附过程高效且经济,需在确保 Y 的前提下最大化吸附剂的吸附能力,即需综合考虑 Y 与吸附容量.游离微生物吸附剂、SIM-44 和 MRIM-44 的浓度分别在 1.187, 10, 6 g/L 时,去除率的增长幅度显著减缓,因此,选择这些吸附剂浓度作为后续的试验条件.

2.2.2 pH 值对吸附作用的影响

pH 值对吸附作用的影响如图 2 所示.由图 2 可知:碱性环境更利于吸附剂吸附 CV,溶液 pH 值从 9 降至 5 时,游离微生物、SIM-44 和 MRIM-44 吸附率的下降率依次为 31%, 38%, 28%.其中,游离微生物与 MRIM-44 主要在 pH 值从 9 降至 8 时吸附率的下降幅度较大,而后下降幅度减缓,而 SIM-44 随着 pH 值

的降低逐渐降低。pH=9 时 3 种吸附剂的吸附效果最好,因此,选择 pH=9 作为后续的试验条件。

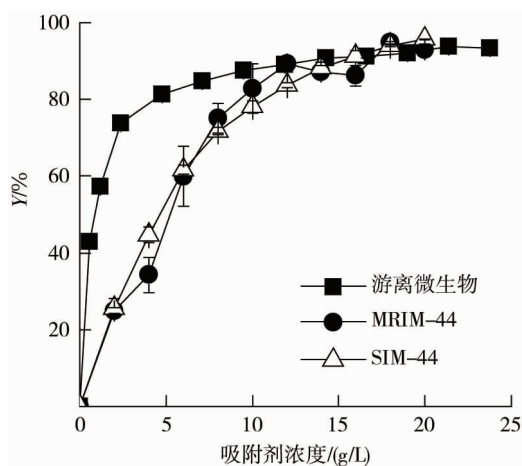


图 1 吸附剂浓度对吸附作用的影响

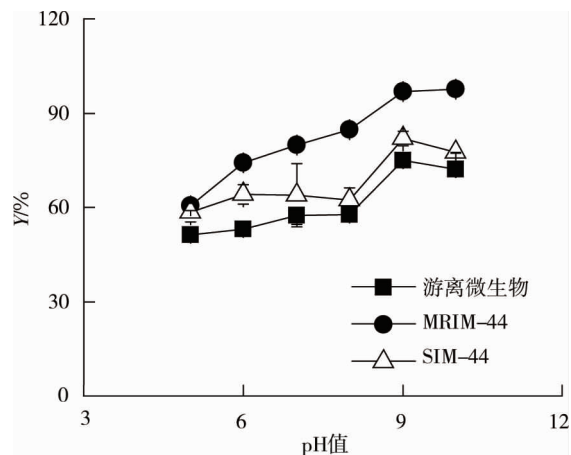


图 2 pH 值对吸附作用的影响

2.2.3 温度对吸附作用的影响

温度对吸附作用的影响如图 3 所示.由图 3 可知:MRIM-44 对温度变化的稳定性最高,游离菌株的吸附率随着温度的升高略有下降,而 SIM-44 的吸附率则随着温度的升高略有增加.总体来看,温度对吸附作用的影响不大,说明 *Bacillus megaterium* LM-44 对温度的适应性较好.在实际的工业应用中,升高温度会显著增加成本.因此,综合考虑吸附效果与经济效益,选择 30 °C 作为后续的试验条件。

2.2.4 固定化载体比对吸附作用的影响

单因素实验表明:pH 值对吸附作用的影响最大,MRIM-44 在不同 pH 值和温度环境中的稳定性优于 SIM-44 和游离微生物.因此,对 MRIM-44 进行进一步优化.固定化载体比定义为固定化过程中每 100 mL 菌液中投加的载体量,载体比越高,每 100 mL 菌液中的载体含量越多,即单个载体可吸附的微生物越少.固定化载体含量对吸附作用的影响如图 4 所示.由图 4 可知:随着载体含量的增加,大孔树脂固定化吸附剂的吸附率逐渐降低.在载体含量高于 1% 时,吸附率的下降最为显著,因此,选择载体含量为 1% 的固定化吸附剂作为后续试验的条件。

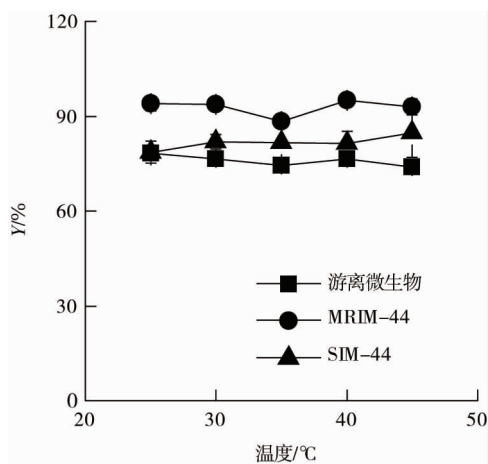


图 3 温度对吸附作用的影响

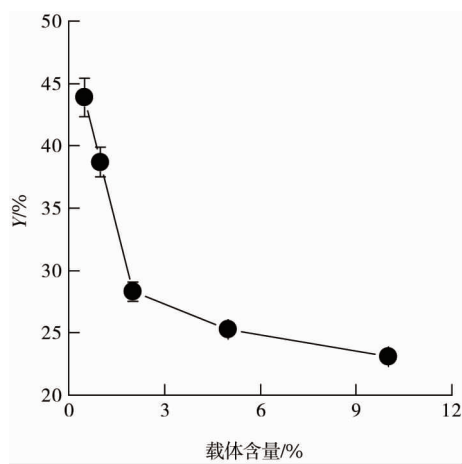


图 4 固定化载体含量对吸附作用的影响

2.3 不同无机盐与 NaCl 质量浓度对吸附作用的影响

无机盐对吸附作用的影响如图 5 所示.由图 5 可知:无机盐对游离菌株和 SIM-44 的影响相似,一价盐对 2 种吸附剂吸附作用的影响较小,而二价盐的影响较为明显,并且无机盐的质量浓度越高,吸附率越低.无机盐对 MRIM-44 吸附作用的影响无明显规律.NaCl 的质量浓度对吸附作用的影响如图 6 所示.由图 6 可知:低质量浓度 NaCl 对吸附作用具有一定的抑制作用,而 NaCl 质量浓度高于 4% 时更有利于吸附作用的进行.此外,相对于游离菌株,MRIM-44 受 NaCl 质量浓度的影响较小。

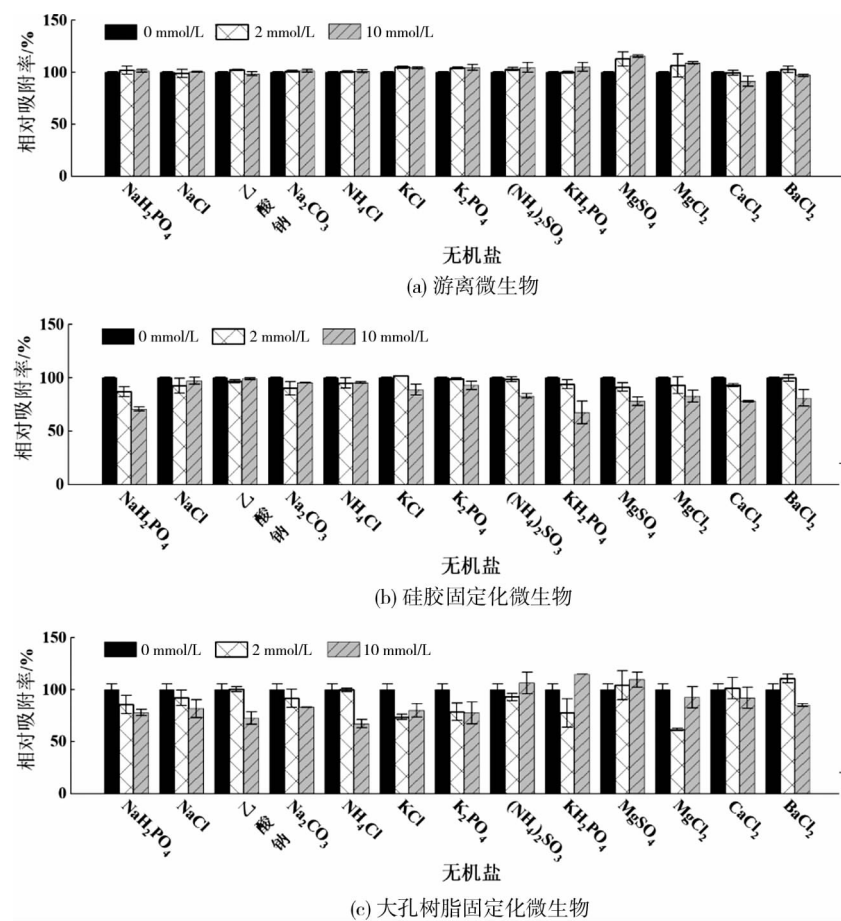


图 5 无机盐对吸附作用的影响

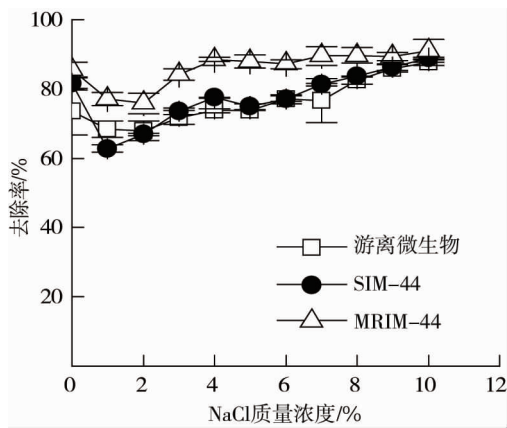


图 6 NaCl 质量浓度对吸附作用的影响

2.4 时间与动力学分析

探究吸附时间对吸附作用的影响可以帮助确定吸附平衡时间,得到最适合实际废水处理的时间参数,以达到高效且经济的目的.通过测定不同时间下的吸附率发现,游离菌株与硅胶固定化菌株的初始吸附速率大于大孔树脂固定化菌株,前 2 种吸附剂在 10 min 时进入缓慢阶段,30 min 接近吸附平衡,即吸附容量达到饱和,不再随时间增加.而大孔树脂固定化菌株在 60 min 进入缓慢吸附阶段,约在 2 h 接近吸附平衡状态.这说明时间对游离微生物与 SIM-44 的吸附过程的影响较小,而反应时间 0~1 h 对 MRIN-44 吸附效果的影响较大.

采用准一级与准二级动力学模型拟合吸附剂对 CV 的吸附动力学.模型参数和相关系数 R^2 如表 1 所示.由拟合结果可以看出:游离微生物与 2 种模型都能很好拟合, q_e 值与实际测量值一致,说明游离菌株对

CV 的吸附是物理吸附和化学吸附的协同作用.比较 R^2 发现:SIM-44 和 MRIM-44 与准二级动力学模型的拟合度更高,其准二级饱和吸附容量与实际测量值更为接近.此外,通过比较 K_2 值,可推测游离菌株的吸附过程较大孔树脂固定化菌株的吸附过程更易进行,这与试验结果一致.

表 1 准一级和准二级动力学拟合

吸附剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$	准一级动力学拟合			准二级动力学拟合		
		$K_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_1/(\text{mg/g})$	$K_2/(\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}))$	R^2	$q_2/(\text{mg/g})$
游离微生物	30	10.784 10	0.999 47	66.01 83	3.871 28	0.999 47	66.018 90
硅胶固定化微生物	30	0.717 91	0.997 71	9.700 20	0.410 90	0.999 06	9.813 65
大孔树脂固定化微生物	30	0.066 74	0.901 02	13.041 30	0.005 87	0.980 65	15.074 40

游离微生物和 SIM-44 在 30 min 达到吸附饱和,而 MRIM-44 的吸附速率较慢,在 180 min 左右达到吸附饱和(图 7),因此,选择 30 min 作为游离微生物和 SIM-44 的后续试验条件,选择 180 min 作为 MRIM-44 的后续试验条件.

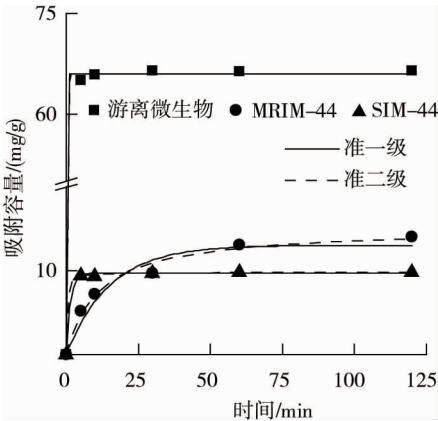


图 7 动力学拟合

2.5 等温线分析

通常情况下,吸附剂的吸附率会随着溶液初始浓度的增加而降低,而吸附容量会随着初始溶度的增加而增大,直至达到饱和.游离微生物的吸附容量 q_e 在 298.15, 303.15, 308.15 K 这 3 种温度下的差异并不显著(图 8).采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,相关系数 R^2 如表 2 所示.Freundlich 模型是假设表面非均一的吸附过程,而 Langmuir 模型是基于表面为均匀单层的吸附过程.比较 R^2 值发现,游离微生物的吸附过程更符合 Langmuir 模型,说明 CV 在游离菌株表面的吸附位点是均一的.游离菌株在 298.15 K 时,通过 Langmuir 模型拟合的最大吸附容量为 147 mg/g,而在 308.15 K 时该值为 135 mg/g,说明高温会对游离菌株吸附高浓度 CV 产生一定的影响.固定化微生物与 Freundlich 模型的拟合度更高,说明 CV 分子在 MRIM-44 上的吸附位点是非均一的,吸附容量仍可能随反应条件的改变而增大.此外,温度升高更有利于 MRIM-44 吸附高浓度 CV.

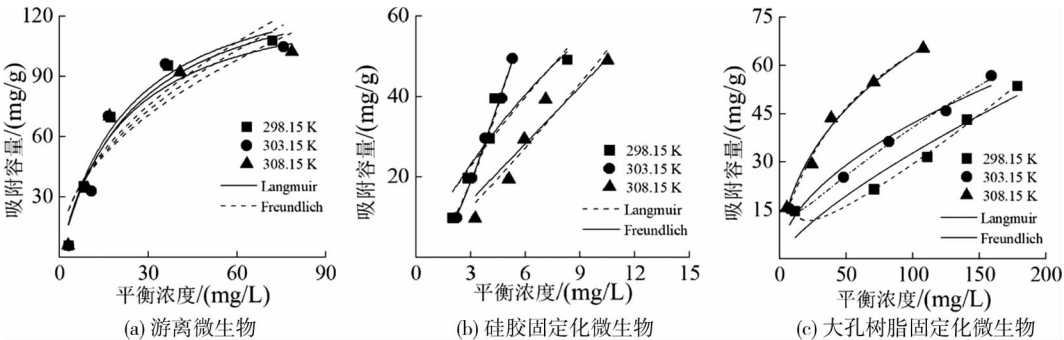


图 8 等温线拟合

表 2 等温线拟合参数

吸附剂	温度/K	Langmuir 模型		Freundlich 参数模型		
		$K_L/(L/mg)$	R^2	n	$K_F/((mg \cdot g^{-1})/(mg \cdot L^{-1})^{1/n})$	R^2
游离微生物	298.15	0.043 60	0.959 31	1.988 79	13.677 60	0.864 42
	303.15	0.041 07	0.907 55	2.021 16	13.599 60	0.798 03
	308.15	0.046 94	0.941 91	2.109 48	14.116 70	0.837 01
硅胶固定化微生物	298.15	0.055 02	0.837 54	1.225 09	9.254 22	0.812 07
	303.15	0.000 05	0.807 34	0.581 93	2.829 44	0.992 26
	308.15	—	—	0.880 13	3.569 70	0.895 17
大孔树脂固定化微生物	298.15	0.000 24	0.880 34	1.531 21	1.725 16	0.923 17
	303.15	0.011 06	0.880 79	2.005 17	4.267 84	0.962 18
	308.15	0.006 33	0.958 61	1.343 00	3.385 74	0.974 73

3 讨论

3.1 不同因素对吸附作用的影响

试验考察吸附剂浓度、pH 值、温度、反应时间和 CV 初始浓度 5 个因素对吸附作用的影响.其中,吸附剂浓度与时间 2 个因素与吸附效果存在一定的平衡关系.理论上,在 CV 浓度不变的情况下,吸附率会随着吸附剂浓度的增加而逐渐增至 100%.然而,当吸附剂浓度增加到一定值时,吸附剂浓度的增加会导致单个吸附剂可吸附的染料分子减少,导致吸附容量逐渐降低且吸附率的增长幅度减缓,造成吸附剂的浪费.因此,在实际操作中,合理计算吸附剂浓度和确定反应平衡时间可提高吸附剂的利用率和反应效率,从而降低处理成本.另外,游离微生物吸附 CV 的初始速率很快,在 10 min 内就可以吸附完成,而一般微生物的脱色时间通常在几小时或几天^[37-38],并且经过长时间反应未出现吸附效果变差的情况,说明 *Bacillus megaterium* LM-44 对 CV 的吸附作用高效且稳定.在 5 个因素中,pH 值对吸附作用的影响最显著,在 pH=9 时的吸附效果最佳.PATEL 等^[39]利用姜粉吸附 CV,发现碱性条件下的吸附效果较好;HARRY-ASOBARA 等^[40]利用白腐真菌与细菌共同对染料脱色,结果表明细菌在 pH=9 时对 CV 的脱色效果最佳,与本文的研究结果一致.这可能是由于在较低的 pH 值下,过量的 H⁺离子使染料分子具有很高的正电荷,染料分子之间存在排斥作用;而在较高 pH 值下,吸附剂表面带有负电荷,有利于阳离子 CV 染料的吸附^[41-42].CV 浓度低于 100 mg/L 时,温度对吸附作用无明显影响;当 CV 浓度高于 100 mg/L 时,不同温度下吸附剂的吸附容量有明显差异,且浓度越高,差异越大.游离微生物更适合在相对低温条件下吸附,而大孔树脂固定化吸附剂更适合在相对高温条件下吸附高浓度 CV,这可能是由于温度升高加速了分子运动^[43],促进 CV 分子运动至树脂表面.

染料废水通常具有高盐和高碱的特点,而大部分微生物易受盐度的影响^[44].如 KHALID 等^[45]利用 AS96 对染料进行脱色时发现,脱色率随盐度的升高而显著降低.然而,在含 10%的 NaCl 溶液中,*Bacillus megaterium* LM-44 仍保持很好的脱色效果,表明 *Bacillus megaterium* LM-44 具有优越的耐盐性能.与游离菌株相比,MRIM-44 在不同 pH 值和 NaCl 浓度环境中体现出更加稳定的吸附效果,并且大孔树脂较大的颗粒状结构更利于回收.但同等条件下,固定化后的吸附容量有所降低,未来还需对载体与菌株的固定条件进行进一步研究,以期在提高吸附剂稳定性的同时保证吸附容量.

3.2 吸附过程分析

通过比较准一级和准二级动力学拟合参数发现,*Bacillus megaterium* LM-44 的吸附作用是物理吸附与化学吸附协同作用的结果,这一结果与前期分离的脱色菌株 *Bacillus* sp. LM-24 的吸附动力学拟合结果一致.SIM-44 与 MRIM-44 对 CV 的吸附过程与 2 种动力模型的拟合度都很高,但主要以化学吸附为主.一般而言,吸附阶段可分为液膜扩散、颗粒内扩散和平衡阶段.游离微生物在 5 min 时的吸附容量已达到饱和容量的 90%,并在 30 min 时达到平衡状态;而大孔树脂固定化微生物的吸附容量在 0~10 min 内增长较快,10 min 后的吸附速率逐渐变缓,并在 180 min 左右达到平衡状态.由于动力学模型无法明确扩散机制,因此,采用颗粒内扩散模型进行分析.颗粒内扩散模型认为,通过对 q_t 与 $t^{1/2}$ 进行线性拟合,如果直线通过原点,说明颗粒内扩散是控制吸附过程的限速步骤;如果不通过原点,则整个吸附过程涉及外部传质和颗

粒内扩散.颗粒扩散拟合结果如图 9 所示.由图 9 可知:2 条直线都没有通过原点,说明颗粒内扩散不是树脂固定化吸附剂吸附过程的限速阶段.此外, $K_1(1.721\ 73)$ 大于 $K_2(0.580\ 22)$,说明吸附过程先经中孔后经微孔吸附完成.等温线拟合结果显示,*Bacillus megaterium* LM-44 对 CV 的吸附过程与 Langmuir 模型的拟合度更高,这表明吸附作用为单层吸附,并且与吸附剂表面的均匀活性位点相关^[46].试验结果表明:在 298.15 K 下的最大吸附容量为 147 mg/g,低温条件更有利于游离微生物吸附 CV,而高温条件则更适合固定化微生物吸附 CV.

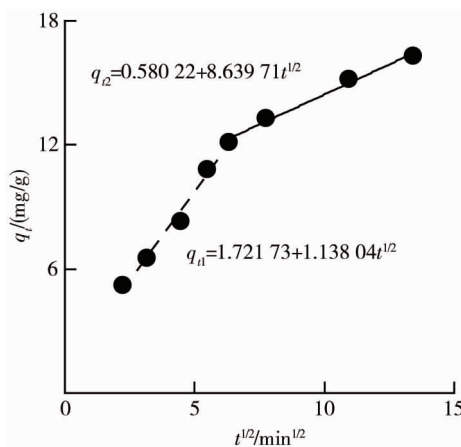


图 9 颗粒扩散拟合

3.3 *Bacillus megaterium* LM-44 与 *Bacillus* sp. LM-24 异同

Bacillus megaterium LM-44 与 *Bacillus* sp. LM-24 的生长周期较短,10 h 左右即可进入生长稳定期,在不同环境中对 MB 和 CV 均有高效且稳定的吸附效果,具有作为广谱染料脱色菌株的开发潜力.培养液 NaCl 的质量浓度超过 6% 时,*Bacillus* sp. LM-24 不再生长,而 *Bacillus megaterium* LM-44 可以继续生长至 NaCl 的质量浓度超过 8%,表明 *Bacillus megaterium* LM-44 的耐盐性要优于 *Bacillus* sp. LM-24.单因素实验测定 2 种菌株最佳的反应条件接近,最佳 pH 值均为 pH=9,吸附率随温度的升高略有下降.2 种菌株与 Langmuir 模型的拟合度更高,但吸附高浓度 CV 时,*Bacillus megaterium* LM-44 的吸附效果要优于 *Bacillus* sp. LM-24, *Bacillus* sp. LM-24 对 100 mg/L CV 的去除率为 68%,拟合所得的最大吸附容量为 88 mg/g,而 *Bacillus megaterium* LM-44 对 100 mg/L CV 的去除率为 83%,拟合所得的最大吸附容量为 147 mg/g.

4 结论

1) 单因素实验表明溶液 pH 值对吸附作用的影响最为显著,而吸附高浓度 CV 时,温度也十分重要.游离菌株 *Bacillus megaterium* LM-44, SIM-44 和 MRIM-44 在最佳反应条件下对 100 mg/L CV 溶液的去除率分别为 78%, 98%, 84%, CV 溶液增至 200 mg/L 时,游离菌株的吸附容量为 107 mg/g.

2) 游离菌株与准一级、准二级动力学模型的拟合度都较高,吸附作用存在化学与物理作用,而固定化菌株以化学作用为主.游离微生物与 Langmuir 模型的拟合度更高,拟合所得的最大吸附容量为 147 mg/g,而固定化吸附剂与 Freundlich 模型的拟合度更高.

3) *Bacillus megaterium* LM-44 具有耐盐、吸附速率快和吸附容量高的特点,适合用来处理高盐环境条件下的 CV 染料废水.固定化后微生物在酸性条件中的吸附率增加,受温度的影响减小,但相比游离菌株,其吸附容量有所减少.在后期的研究中还应对固定化方法、固定化条件以及固定化载体进行进一步研究,以期在提高微生物稳定性的同时,尽可能保证微生物本身具有的高吸附容量的特性,制备出对多种环境参数稳定,具有高吸附能力的新型微生物吸附剂.

参考文献:

[1] BHATIA S C. Pollution Control in Textile Industry[M]. Massachusetts: WPI Publishing, 2017.

- [2] DESORE A, NARULA S A. An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry [J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2018, 20(4): 1439–1459.
- [3] DE ARAGÃO UMBUZEIRO G, FREEMAN H S, WARREN S H, et al. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(1): 55–64.
- [4] LELLIS B, FÁVARO-POLONIO C Z, PAMPHILE J A, et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms[J]. *Biotechnology Research and Innovation*, 2019, 3(2): 275–290.
- [5] WILKINSON J, HOODA P S, BARKER J, et al. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: an overarching review of the field[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 954–970.
- [6] ABU SAYEM JIKU M, SINGHA A, FARUQUEE M, et al. Toxic wastewater status for irrigation usage at Gazipur and Savar industrial vicinity of Bangladesh[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(4): 358–364.
- [7] SOJOBI A O, ZAYED T. Impact of sewer overflow on public health: a comprehensive scientometric analysis and systematic review[J]. *Environmental Research*, 2022, 203: 111609.
- [8] ORTS F, DEL RÍO A I, MOLINA J, et al. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL ©[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 808: 387–394.
- [9] OON Y L, ONG S A, HO L N, et al. Constructed wetland-microbial fuel cell for azo dyes degradation and energy recovery: Influence of molecular structure, kinetics, mechanisms and degradation pathways[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137370.
- [10] ABE F R, MACHADO A L, SOARES A M V M, et al. Life history and behavior effects of synthetic and natural dyes on *Daphnia Magna*[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124390.
- [11] DONG H, GUO T Y, ZHANG W X, et al. Biochemical characterization of a novel azoreductase from *Streptomyces* sp.: application in eco-friendly decolorization of azo dye wastewater[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 140: 1037–1046.
- [12] BARAKAT M A, SELIM A Q, MOBARAK M, et al. Experimental and theoretical studies of methyl orange uptake by Mn-rich synthetic mica: insights into manganese role in adsorption and selectivity[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(8): 1464.
- [13] CRINI G, LICHTFOUSE E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(1): 145–155.
- [14] GUPTA V K, SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2313–2342.
- [15] WANG T H, ZHOU Y, CAO S X, et al. Degradation of sulfanilamide by Fenton-like reaction and optimization using response surface methodology[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 172: 334–340.
- [16] NGULUBE T, GUMBO J R, MASINDI V, et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 191: 35–57.
- [17] MU B, WANG A Q. Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 1274–1294.
- [18] CRINI G, LICHTFOUSE E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(1): 145–155.
- [19] PATEL A, SONI S, MITTAL J, et al. Sequestration of crystal violet from aqueous solution using ash of black turmeric rhizome[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2021, 220: 342–352.
- [20] 杨正池.改性环糊精微球的制备及其对重金属—有机染料复合污染吸附性能研究[D].湘潭:湖南科技大学,2019.
- [21] MOHAMED E A, MOBARAK M, KUMAR R, et al. Novel hybrid multifunctional composite of chitosan and altered basalt for barium adsorption: Experimental and theoretical studies [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 593: 124613.
- [22] KANT R. Adsorption of dye eosin from an aqueous solution on two different samples of activated carbon by static batch method[J]. *Journal of Water Resource and Protection*, 2012, 4(2): 93–98.
- [23] HOMAGAI P L, POUDEL R, POUDEL S, et al. Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk[J]. *Heliyon*, 2022, 8(4): e09261.
- [24] LIPATOVA I M, MAKAROVA L I, YUSOVA A A. Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fibrous carrier[J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 1155–1162.

- [25] AL-TOHAMY R, KENAWY E R, SUN J Z, et al. Performance of a newly isolated salt-tolerant yeast strain *Sterigmatomyces halophilus* SSA-1575 for azo dye decolorization and detoxification[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 1163.
- [26] TAKEY M, SHAIKH T, MANE N, et al. Bioremediation of xenobiotics: use of dead fungal biomass as biosorbent[J]. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2014, 3(1): 565–570.
- [27] POPLI S, PATEL U D. Destruction of azo dyes by anaerobic-aerobic sequential biological treatment: a review[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, 12(1): 405–420.
- [28] AHMAD A, SINGH A P, KHAN N, et al. Bio-composite of Fe-sludge biochar immobilized with *Bacillus* Sp. in packed column for bio-adsorption of Methylene blue in a hybrid treatment system: Isotherm and kinetic evaluation[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101734.
- [29] 徐湘薇, 张继福, 张云, 等. 一株海洋芽孢杆菌对亚甲基蓝的吸附作用[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(2): 15–22.
- [30] 徐湘薇, 张继福, 张云, 等. 深海芽孢杆菌 *Bacillus* sp. LM-24 对结晶紫的吸附作用研究[J]. *广西师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 41(3): 221–231.
- [31] NANDI B K, GOSWAMI A, PURKAIT M K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by Kaolin: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 42(3/4): 583–590.
- [32] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451–465.
- [33] TSIBRANSKA I, HRISTOVA E. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones[J]. *Bulgarian Chemical Communications*, 2011, 43(3): 370–377.
- [34] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361–1403.
- [35] FREUNDLICH H M. Over the adsorption insolution[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1906, 57: 385–470.
- [36] ACHARYA J, SAHU J N, MOHANTY C R, et al. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 149(1/2/3): 249–262.
- [37] AYED L, CHAIEB K, CHEREF A, et al. Biodegradation of triphenylmethane dye malachite green by *sphingomonas paucimobilis*[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2009, 25(4): 705–711.
- [38] TONY B D, GOYAL D, KHANNA S. Decolorization of textile azo dyes by aerobic bacterial consortium[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63(4): 462–469.
- [39] PATEL A, SONI S, MITTAL J, et al. Sequestration of crystal violet from aqueous solution using ash of black turmeric rhizome[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2021, 220: 342–352.
- [40] HARRY-ASOBARA J L, KAMEI I. Characteristics of white-rot fungus *phlebia brevispora* TMIC33929 and its growth-promoting bacterium *enterobacter* sp. TN3W-14 in the decolorization of dye-contaminated water[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2019, 189(4): 1183–1194.
- [41] HAN Y T, LIU M, LI K Y, et al. *In situ* synthesis of titanium doped hybrid metal-organic framework UiO-66 with enhanced adsorption capacity for organic dyes[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4(11): 1870–1880.
- [42] ARORA C, KUMAR P, SONI S, et al. Efficient removal of malachite green dye from aqueous solution using *Curcuma caesia* based activated carbon[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 195: 341–352.
- [43] SEOW T W, LIM C K. Removal of dye by adsorption: areview[J]. *International Journal of Applied Engineering Research*, 2016, 7(6): 2675–2679.
- [44] LAGIER J C, KHELAIFIA S, ALOU M T, et al. Culture of previously uncultured members of the human gut microbiota by culturomics[J]. *Nature Microbiology*, 2016, 1: 16203.
- [45] KHALID A, ARSHAD M, CROWLEY D E. Decolorization of azo dyes by *Shewanella* sp. under saline conditions[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 79(6): 1053–1059.
- [46] ABU SHARIB A S A A, BONILLA-PETRICIOLET A, SELIM A Q, et al. Utilizing modified weathered basalt as a novel approach in the preparation of Fe_3O_4 nanoparticles: Experimental and theoretical studies for crystal violet adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106220.