

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.151



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 巴氏芽孢杆菌生物修复重金属污染溶液试验研究

黄小松, 章荣军, 崔明娟, 郑俊杰

(华中科技大学 岩土与地下工程研究所, 武汉 430074)

**摘要:**垃圾填埋场中重金属污染问题严峻, 亟待高效的修复技术予以处理。近年来, MICP 技术修复重金属污染土体/水体的潜力被广泛探究。在众多土著微生物中, 巴氏芽孢杆菌脲酶活性和重金属耐受性更佳, 但少有研究探究巴氏芽孢杆菌对高浓度重金属的固定/去除潜力, 且仅利用 MICP 理论难以解释巴氏芽孢杆菌对不同重金属的固定/去除机理, 此外, 常见生物修复工艺的效率高有待进一步提高。为避免填埋场中腐殖土和渗滤液物化特性的影响, 以重金属污染溶液为研究对象, 采用简单拌和法开展生物修复试验; 基于 MICP 和化学平衡理论, 利用 Visual MINTEQ 软件对生物修复重金属污染溶液的过程进行简化模拟。结果表明: 高浓度范围内, 巴氏芽孢杆菌可通过生物矿化和生物富集作用有效去除溶液中的 Cd、Cr(III) 和 Zn 等重金属; 此外, 简单拌和法操作简便, 生物修复效率高, 具有工程应用的潜力。

**关键词:** 巴氏芽孢杆菌; 生物修复; 重金属; 简单拌和法

**中图分类号:** X505      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2096-6717(2022)03-0160-08

## Experimental investigation on bioremediation of heavy metal contaminated solution by *Sporosarcina pasteurii*

HUANG Xiaosong, ZHANG Rongjun, CUI Mingjuan, ZHENG Junjie

(Institute of Geotechnical and Underground Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China)

**Abstract:** It is urgent to deal with the severe problem of heavy metal pollution in landfills using efficient remediation technology. In recent years, the potential of MICP technology to remedy heavy metals contaminated soil/water has been extensively explored. *Sporosarcina pasteurii* shows better urease activity and heavy metal tolerance among the indigenous microorganisms. However, few researches have explored the immobilization/removal potential of *S. pasteurii* to heavy metals in high concentration. Then, it is difficult to explain the immobilization/removal mechanism of *S. pasteurii* to different heavy metals using only MICP theory. In addition, the efficiency of commonly used bioremediation processes needs to be further improved. To avoid the impact of humus and leachate in the landfill, this study took heavy metal

**收稿日期:** 2021-06-03

**基金项目:** 国家重点研发计划(2018YFC1802302)

**作者简介:** 黄小松(1997-), 男, 主要从事环境岩土工程研究, E-mail: huangxs@hust.edu.cn.  
章荣军(通信作者), 男, 教授, E-mail: ce\_zhangrj@hust.edu.cn.

**Received:** 2021-06-03

**Foundation item:** National Key Research and Development Program (No. 2018YFC1802302)

**Author brief:** HUANG Xiaosong (1997-), main research interest: environmental geotechnical engineering, E-mail: huangxs@hust.edu.cn.  
ZHANG Rongjun (corresponding author), professor, E-mail: ce\_zhangrj@hust.edu.cn.

contaminated solutions as the research object and used simple mixing methods to carry out bioremediation experiments. Based on the MICP and chemical equilibrium theory, the Visual MINTEQ software was used to simplify and simulate the bioremediation process of heavy metal contaminated solutions. The results show that in the high concentration range, *S. pasteurii* can efficiently remove heavy metal such as Cd, Cr(III) and Zn through biomineralization and bioaccumulation. In addition, the simple mixing method is easy to operate, the bioremediation efficiency is high, and it has the potential for engineering applications.

**Keywords:** *Sporosarcina pasteurii*; bioremediation; heavy metal; simple mixing method

中国城市生活垃圾年产量逐年增加,现有填埋场垃圾容量趋于饱和,同时,高昂的土地使用费用限制了新填埋场的开发<sup>[1-2]</sup>。因此,亟待对封场多年的填埋场进行开挖和资源化利用。但对填埋场腐殖土和渗滤液取样检测发现,填埋场中重金属含量超标现象普遍,重金属浓度高、种类多,且具有累积性<sup>[3-5]</sup>。其中,Zn、Cu、Ni和Cd等重金属污染问题普遍存在,此外,Cr(III)大量应用于皮革、油漆、杀菌剂等工业生产中而对环境造成污染,近年来,部分学者采用纳米生物材料、复合藻酸盐-针铁矿珠等手段对其进行修复<sup>[6-7]</sup>,因此,Cr(III)污染问题同样值得关注。为避免开挖和资源化利用过程中重金属迁移造成二次污染,选择高效、实用的修复技术具有重要意义。

近年来,MICP技术在重金属污染土体/水体修复领域的应用潜力被广泛探究。MICP技术利用微生物固定重金属离子,可降低重金属的可迁移性、活性和生物毒性<sup>[8]</sup>。大量研究从污染环境中分离出重金属耐受性强的土著微生物,如黄色考克氏菌(*Kocuria flava* CR1)<sup>[9]</sup>、施氏假单胞菌(*Pseudomonas stutzeri*)<sup>[10]</sup>、微杆菌(*Exiguobacterium undae*)<sup>[11]</sup>、蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus* YR5)<sup>[12]</sup>和肿大地杆菌(*Terrabacter tumescens*)<sup>[13]</sup>等,并探究其固定/去除重金属的潜力。但研究发现,相较于巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*),其他土著微生物的脲酶表达量较低。

巴氏芽孢杆菌适应性强、脲酶活性高、环境友好<sup>[14]</sup>,此前主要应用于砂土固化等领域<sup>[15-16]</sup>。近年来,部分学者开创性地将巴氏芽孢杆菌应用于重金属污染水体的修复,并证明其具有去除重金属的潜力<sup>[13,17-18]</sup>。但研究显示,超过一定浓度后重金属会抑制微生物活性,影响生物修复效果,如 $\text{Cu}^{2+}$ 易被微生物吸收,致使其蛋白质变性并丧失功能;同时,生物矿化形成的碳酸铜沉淀会附着在碳酸钙表面,

从而阻止MICP反应进一步进行<sup>[17-18]</sup>,因此,有必要在高浓度范围内探究巴氏芽孢杆菌固定/去除重金属的能力。此外,常用的生物修复工艺效率较低<sup>[17-18]</sup>。目前大部分研究仅根据MICP理论分析巴氏芽孢杆菌固定/去除重金属的机理,较难解释生物修复这一复杂的生物化学过程。

为避免腐殖土体颗粒和渗滤液物化特性的影响,笔者以Zn、Cu、Ni、Cd和Cr(III)等重金属污染溶液为研究对象,采用简单拌和法开展生物修复重金属污染溶液试验,确定巴氏芽孢杆菌对不同重金属的去除能力,并分析修复时间、重金属种类和浓度等因素对生物修复效果的影响;基于MICP和化学平衡理论,利用Visual MINTEQ软件对微生物修复重金属污染溶液的过程进行简化模拟,对比试验和模拟结果,并结合XRD表征结果,分析微生物固定/去除重金属的机理。

## 1 试验内容

### 1.1 试验用菌种

试验使用从中国普通微生物菌种保藏管理中心购入的巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*),菌种编号为CGMCC 1.3687。菌种的活化和扩大培养均使用相同的培养液,其成分包括:20 g/L酵母提取物、10 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、10 mg/L  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和24 mg/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。将各成分按比例混合均匀后,用1 mol/L NaOH调节培养液pH值至8.5。接种微生物前,培养液需经121 °C高压蒸汽灭菌30 min。菌种活化时,取适量购入的细菌冻干粉加入100 mL无菌培养液中,在30 °C、170 r/min摇床中培养48 h。基于活化后的菌液进行扩大培养得到试验用菌液,使用分光光度计测得菌液光密度(OD600)为2.0左右,脲酶活性为10 U/mL。培养完成的菌液需放置在4 °C恒温环境中保存。

### 1.2 微生物修复重金属污染溶液

1.2.1 试验工况 试验主要探究重金属种类、浓度

和修复时间对生物修复效果的影响。设置 Zn、Cu、Ni、Cd 和 Cr(Ⅲ)5 个试验组。各试验组根据重金属初始浓度分为 6 个工况,工况 0 不添加重金属,为对照组;工况 1 中重金属浓度根据《绿化种植土壤》<sup>[19]</sup>重金属含量技术要求值(Ⅲ级)换算得到,工况 2~5 中重金属浓度在工况 1 的基础上依次递增。此外,分别在 1、2、4、8、12、24、48 h 检测各试验参数。具体试验方案见表 1。

表 1 微生物修复重金属污染溶液试验方案

Table 1 Program of bioremediation of heavy metal contaminated solutions

工况	时间/h	各试验组初始浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )				
		Zn	Cu	Ni	Cd	Cr(Ⅲ)
0		0	0	0	0	0
1		500	400	150	5	250
2	1、2、4、	1 000	800	300	10	500
3	8、12、	1 500	1 200	450	15	750
4	24、48	2 000	1 600	600	20	1 000
5		2 500	2 000	750	25	1 250

1.2.2 试验步骤 微生物修复重金属污染溶液试验包括制备重金属污染溶液和生物修复重金属污染溶液两大步骤:

1) 制备重金属污染溶液:首先在去离子水中分别加入 ZnCl<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CdCl<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O 和 CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,配制高浓度重金属原液,然后在胶结液(即尿素-CaCl<sub>2</sub>溶液)的基础上混合高浓度重金属原液,配制成重金属污染溶液。

2) 制备生物修复重金属污染溶液:生物修复试验在 250 mL 烧杯中进行,将 50 mL 菌液与同体积的重金属污染溶液混合均匀。混合完成时尿素和 CaCl<sub>2</sub> 的浓度为 0.5 mol/L,各重金属离子浓度见表 1。分别在不同时间测定 pH 值、重金属离子浓度和 Ca<sup>2+</sup> 浓度等试验参数。其中,pH 值使用 pH 计(pH-100A)测定;重金属离子浓度和 Ca<sup>2+</sup> 浓度使用原子吸收分光光度计(AA-6880)测定。试验中同种工况设置 3 个平行试样,测试值平均后得到最终的结果。

1.2.3 试验指标 采用生物修复完成率( $\gamma_i$ )、重金属残余率( $\delta$ )和 Ca<sup>2+</sup> 残余率( $\epsilon$ )等试验指标表示生物修复的进行程度和效果,计算过程见式(1)~式(3)。其中, $\alpha_i$  和  $\beta_i$  分别为  $i$  h 的重金属离子浓度和 Ca<sup>2+</sup> 浓度。由于 48 h 时生物修复反应基本完成,因此,

将  $i$  h 已去除重金属浓度( $\alpha_0 - \alpha_i$ )与 48 h 已去除重金属浓度( $\alpha_0 - \alpha_{48}$ )相比得到生物修复完成率,以表示生物修复进行程度,1~48 h 时生物修复完成率小于等于 100%。重金属残余率( $\delta$ )和 Ca<sup>2+</sup> 残余率( $\epsilon$ )则是 48 h 时溶液中残余离子浓度( $\alpha_{48}$  或  $\beta_{48}$ )占初始离子浓度( $\alpha_0$  或  $\beta_0$ )的百分比,以此表征生物修复效果。残余率( $\delta$  或  $\epsilon$ )越高,生物修复效果越差。

$$\gamma_i = \frac{\alpha_0 - \alpha_i}{\alpha_0 - \alpha_{48}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\delta = \frac{\alpha_{48}}{\alpha_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\epsilon = \frac{\beta_{48}}{\beta_0} \times 100\% \quad (3)$$

### 1.3 Visual MINTEQ 软件模拟

Visual MINTEQ 是一款可模拟环境纯化学平衡、水体中离子和矿物平衡的软件,可用于计算环境水化学体系中物质的化学形态分布、pH 值及固相沉淀等<sup>[20]</sup>。因此,基于 MICP 和化学平衡理论,使用 Visual MINTEQ 对巴氏芽孢杆菌生物修复重金属污染溶液过程进行简化模拟,即认为在脲酶的催化作用下,溶液体系中的尿素可完全水解为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,并与 Ca<sup>2+</sup> 和其他重金属离子达到平衡状态。具体过程为:1) 设置模拟环境。pH 值和离子强度均为默认选项,分别设定为 "Calculated from mass balance" 和 "To be calculated"。此外,浓度单位为 "Molal",温度为 25 °C;2) 添加物质成分,并设置初始浓度。包括 1 mol/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,0.5 mol/L CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 0.5 mol/L Ca<sup>2+</sup>,并根据表 1 中工况 1~5 的数值依次设置重金属离子浓度和 Cl<sup>-</sup> 浓度;3) 添加化学平衡后可能转化的固相成分,如 Zn 试验组添加 Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl(s)、Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>(s)、ZnCl<sub>2</sub>(s)、ZnCO<sub>3</sub>(s) 和 ZnCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O(s);4) 运行计算,输出结果,得到化学平衡后产生的固相成分及浓度,并以此计算重金属残余率和 Ca<sup>2+</sup> 残余率。

### 1.4 XRD 分析

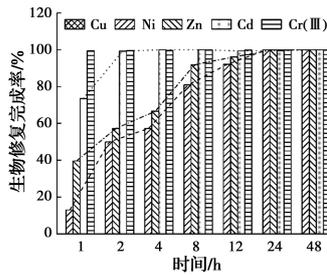
使用 X 射线衍射仪分析试验生成固相沉淀的成分。在进行 X 射线衍射分析前,将收集的沉淀烘干并研磨,并用 0.1 mm 细筛筛分。检测的结果使用软件 MDI Jade 6 鉴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物修复完成率与修复时间的关系

相同试验组(重金属种类相同)不同工况(重金

属浓度不同)下的生物修复完成率随时间的变化差异不大,因此,图1仅展示各试验组工况1的生物修复完成率与时间的关系。如图1所示,Cr(III)试验组的生物修复完成率几乎不随修复时间变化,始终接近100%,表明溶液中游离态的Cr(III)在微生物诱导下迅速沉淀。随着反应进行,Ni、Zn、Cd试验组的生物修复逐渐完成,并分别在24、24、2 h时趋于稳定。由于Cu<sup>2+</sup>未被去除,因此图中显示Cu试验组生物修复完成率为0。



注: Cu<sup>2+</sup>未被去除,图中显示其生物修复完成率为0

图1 生物修复完成率与时间的关系

Fig. 1 Relationship between the completion rate of bioremediation and time

其他学者在开展生物修复重金属污染溶液试验时菌液与污染溶液体积比较小,并在微生物生长过程中修复重金属,通常需要72 h才能完成修复处理,如表2所示。试验采用简单拌和法,将菌液和污染溶液按照体积比1:1进行混合,提高溶液体系菌液初始浓度,早期脲酶浓度增多,尿素快速水解,因此,生物修复速率显著提高。

表2 生物修复时间统计

Table 2 Statistics of bioremediation time

序号	菌液体积/ 污染溶液体积	修复 时间/h	参考 文献
1	1:1	2~24	本文
2	1:9	72	[17]
3	1:5	72~168	[18]

### 2.2 重金属生物修复效果

图2~图4分别展示了48 h时重金属残余率、Ca<sup>2+</sup>残余率、pH值与重金属种类和浓度的关系。在本研究的重金属浓度范围内,以重金属残余率为主要评价指标,将巴氏芽孢杆菌对不同重金属的生物修复效果分为:

1)良好且稳定,如对重金属Cd和Cr(III)。Cd和Cr(III)试验组的重金属残余率均接近0%(如图

2所示),Ca<sup>2+</sup>残余率低于10%(如图3所示)。此外,试验过程中发现,经修复处理后溶液体系的pH值呈现不同程度的增长,最终达7.4左右(如图4所示)。Li等<sup>[13]</sup>和Jalilvand等<sup>[17]</sup>同样发现,巴氏芽孢杆菌对Cd<sup>2+</sup>耐受性强,生物修复效果好。此外,此前研究表明微生物可通过诱导Cr(VI)生成CaCrO<sub>4</sub>或将Cr(VI)还原为Cr(III)以完成去除<sup>[21-22]</sup>,但几乎没有研究探究微生物对Cr(III)的去除。研究结果显示,巴氏芽孢杆菌同样可有效去除Cr(III),具体机理将结合Visual MINTEQ软件模拟结果和XRD结果进行分析。

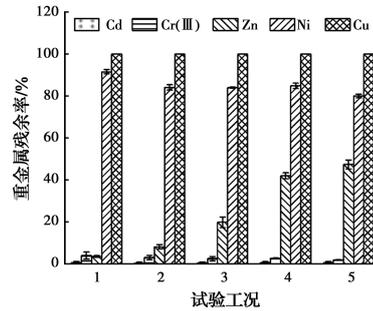


图2 重金属残余率与重金属种类和浓度的关系

Fig. 2 Relationship between the remaining rate and the type and concentration of heavy metals

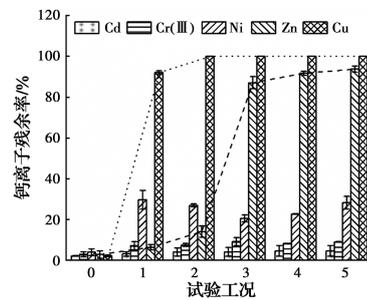


图3 Ca<sup>2+</sup>残余率与重金属种类和浓度的关系

Fig. 3 Relationship between the Ca<sup>2+</sup> remaining rate and the type and concentration of heavy metals

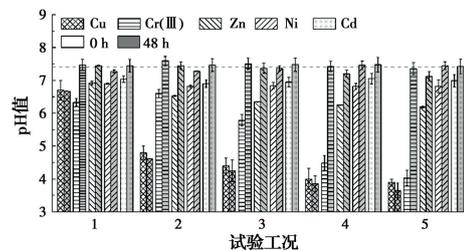


图4 pH值与重金属种类和浓度的关系

Fig. 4 Relationship between the pH value and the type and concentration of heavy metals

2)非稳定,如对重金属Zn。图2显示,当Zn<sup>2+</sup>浓度在500~1 000 mg/L范围时,重金属残余率低

于10%。但当离子浓度高于1 000 mg/L时,重金属残余率迅速增加,最终达到47.5%。同时, $\text{Ca}^{2+}$ 残余率明显增加(如图3所示)。因此,在研究浓度范围内,随着 $\text{Zn}^{2+}$ 初始浓度增加,生物修复效果明显降低。Jalilvand等<sup>[17]</sup>研究表明, $\text{Zn}^{2+}$ 最低抑制浓度为195 mg/L;Mugwar等<sup>[18]</sup>同样发现,当 $\text{Zn}^{2+}$ 初始浓度高于130 mg/L时,巴氏芽孢杆菌活性开始受到抑制。综上所述,巴氏芽孢杆菌仅可在一定浓度范围内高效去除 $\text{Zn}^{2+}$ 。

3)欠佳,如对重金属Ni和Cu。Ni试验组结果显示, $\text{Ca}^{2+}$ 残余率稳定在20%~30%(如图3所示),表明 $\text{Ni}^{2+}$ 不会显著抑制微生物活性,但 $\text{Ni}^{2+}$ 残余率始终保持在80%~92%(如图2所示),生物修复效果不佳。Gheethi等<sup>[23]</sup>研究表明,当 $\text{Ni}^{2+}$ 浓度在0.1~0.8 mg/L范围内时,巴氏芽孢杆菌可通过生物富集作用去除50%~80%的重金属离子,且随着 $\text{Ni}^{2+}$ 初始浓度增加,生物去除率降低。因此,研究中巴氏芽孢杆菌可能同样通过生物富集作用去除 $\text{Ni}^{2+}$ ,但由于 $\text{Ni}^{2+}$ 浓度较高,导致生物修复率始终较低。

Cu试验组结果显示,在本研究浓度范围内( $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度为400~2 000 mg/L),重金属残余率和 $\text{Ca}^{2+}$ 残余率均接近100%(如图2和图3所示),且与其他试验组不同的是,经生物修复后Cu试验组pH值略微降低(如图4所示)。试验的上述现象(如图2和图3所示)表明,溶液中的尿素或并没有被微生物水解,巴氏芽孢杆菌的活性可能完全丧失。其他研究表明,即使当 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度较低(32~320 mg/L)时,巴氏芽孢杆菌对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除效果仍不佳<sup>[18,24-25]</sup>。因此, $\text{Cu}^{2+}$ 浓度相对较高,微生物活性被显著抑制。

### 2.3 试验值和模拟值的比较

图5和图6分别为不同试验组重金属残余率和 $\text{Ca}^{2+}$ 残余率试验值和模拟值的比较。由于通过纯化学平衡不能生成Cd相关的沉淀,因此,Cd试验组重金属残余率模拟值为100%(图5(a))。图5(b)~(e)显示,Cr(III)、Zn、Cu和Ni试验组的重金属残余率模拟值基本稳定在10%以下,其中,模拟结果显示游离态 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 可分别转化为 $\text{CuCO}_3$ 、 $\text{NiCO}_3$ 、 $\text{ZnCO}_3$ , $\text{Cr}^{3+}$ 则以 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 形式沉淀。图6(a)~(e)表明,溶液体系中的 $\text{Ca}^{2+}$ 几乎可完全被诱导生成 $\text{CaCO}_3$ 沉淀。综上,基于MICP和化学平衡理论,在尿素完全水解时,大部分金属离子将以碳酸盐或氧化物的形式沉淀。

图5(b)和图6(b)显示,Cr(III)试验组的试验值和模拟值基本一致。但其他试验组的试验值和模拟值存在差异:1)图5(a)显示Cd试验组重金属残余率试验值几乎为0%,但模拟结果显示无Cd相关沉淀生成。由于纯化学平衡不能生成Cd相关沉淀,但有研究表明 $\text{Cd}^{2+}$ 可能通过 $\text{CaCO}_3$ 的吸附作用被去除<sup>[26]</sup>,因此,试验值和模拟值差异较大;2)图5(c)、(d)和图6(c)、(d)显示,Zn和Cu试验组的重金属残余率和 $\text{Ca}^{2+}$ 残余率试验值不同程度地高于模拟值。已有研究表明,超过重金属最低抑制浓度后,重金属会抑制微生物活性,尿素水解不充分或几乎未被水解,生物修复反应被抑制或终止<sup>[17-18,24-25]</sup>。因此,试验中 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度较高,巴氏芽孢杆菌活性受到抑制;3)试验表明,巴氏芽孢杆菌可能通过生物富集作用去除 $\text{Ni}^{2+}$ ,但去除效果有限,因此,试验值和模拟值存在较大差异(图5(e)和图6(e))。

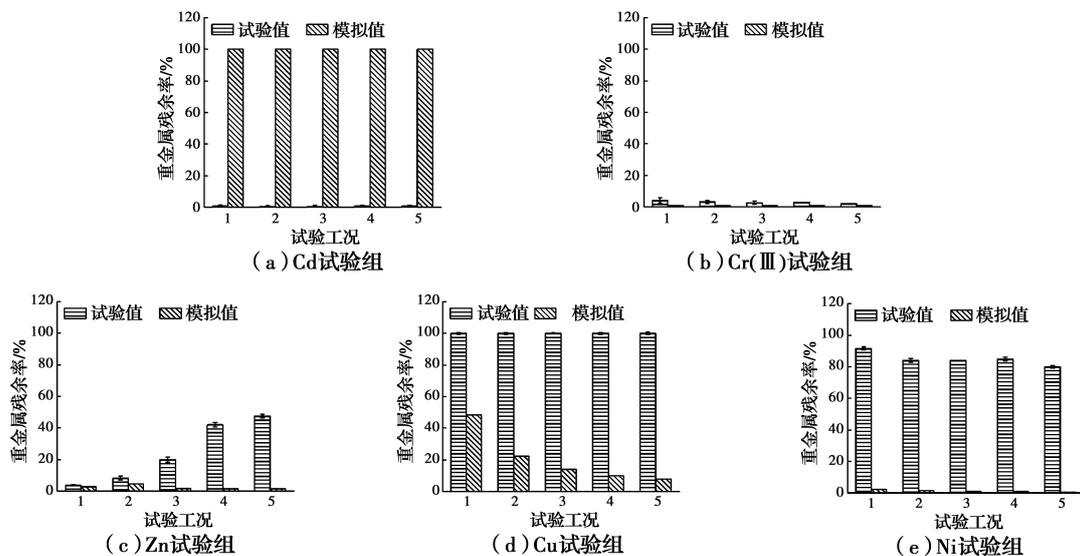


图5 重金属残余率试验值和模拟值

Fig. 5 Test values and simulation values of heavy metal remaining rate

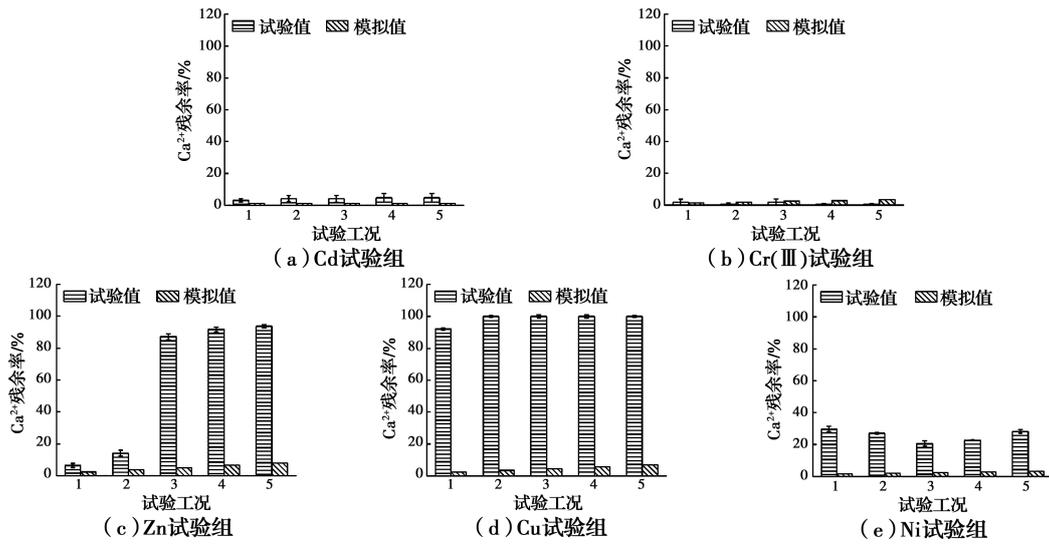


图 6 Ca<sup>2+</sup> 残余率试验值及模拟值

Fig. 6 Test values and simulation values of Ca<sup>2+</sup> remaining rate

2.4 XRD 分析

图 7 为不同试验组固相沉淀的 XRD 分析结果。结果显示,对照组固相沉淀以方解石和球霏石为主,而 Cr(III) 试验组固相沉淀的主要成分为碳酸钙铬(3CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>),与 Cr(VI) 以 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 形式沉淀的机理类似,与纯化学平衡模拟生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,可知在微生物作用下,修复产物更复杂。Zn 试验组沉淀中含少量的(CaZn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),Buekers 等<sup>[27]</sup> 同样发现 Zn 能以 Ca-Zn-CO<sub>3</sub> 形式被吸附并沉淀。Cr(III) 和 Zn 试验组 XRD 分析结果表明,巴氏芽孢杆菌可通过生物诱导成矿作用去除重金属离子,即金属离子在微生物的诱导下形成氧化物或碳酸盐沉淀。此外,在 Cd 和 Ni 试验组的固相沉淀中未发现相应的氧化物及碳酸盐沉淀。Fang 等<sup>[28]</sup> 发现,当 Cd<sup>2+</sup> 浓度在 2~50 mmol/L 范围时可以 CdCO<sub>3</sub> 形式沉淀,但可能由于本研究中初始 Cd<sup>2+</sup> 浓度较低,导致相关化合物含量极低,因而无法被检测;Ni<sup>2+</sup> 或因通过生物富集作用被去除<sup>[23]</sup>,因此未形成氧化物或碳酸盐沉淀。

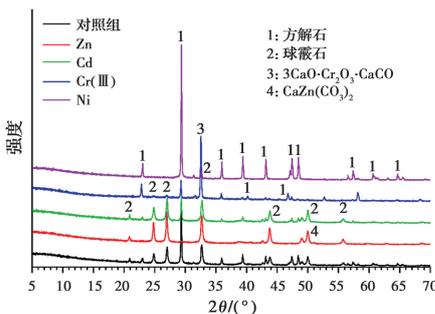


图 7 XRD 分析结果

Fig. 7 XRD analysis results

3 结论

通过巴氏芽孢杆菌生物修复重金属污染溶液试验,对比试验值和 Visual MINTEQ 软件模拟值,并结合 XRD 对固相沉淀成分的分析结果,得到如下结论:

- 1) 巴氏芽孢杆菌具有高效修复高浓度重金属污染溶液的潜力。在本研究重金属浓度范围内,巴氏芽孢杆菌几乎可完全去除 Cr(III)、Cd<sup>2+</sup>;随着 Zn<sup>2+</sup> 初始浓度增加,其修复效果降低,具体表现为重金属残余率从 3.7% 增至 47.5%;但巴氏芽孢杆菌对 Ni<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 去除效果不佳。
- 2) 巴氏芽孢杆菌可能通过生物矿化和生物富集作用去除重金属离子,如巴氏芽孢杆菌可诱导 Cr(III) 和 Zn<sup>2+</sup> 生成氧化物和碳酸盐沉淀,并可能通过生物富集作用去除 Ni<sup>2+</sup>。
- 3) 研究采用的简单拌和法操作简便,生物修复效率更高,具有生物修复重金属污染溶液和沉积物工程应用的潜力。

参考文献:

[1] 魏潇潇,王小铭,李蕾,等. 1979—2016 年中国城市生活垃圾产生和处理时空特征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10): 3833-3843.  
 WEI X X, WANG X M, LI L, et al. Temporal and spatial characteristics of municipal solid waste generation and treatment in China from 1979 to 2016 [J]. China Environmental Science, 2018, 38(10):

- 3833-3843. (in Chinese)
- [2] 赵由才, 柴晓利, 牛冬杰. 矿化垃圾基本特性研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2006, 34(10): 1360-1364.  
ZHAO Y C, CHAI X L, NIU D J. Characteristics of aged refuse in closed refuse landfill in Shanghai [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2006, 34(10): 1360-1364. (in Chinese)
- [3] 常青山, 马祥庆, 王志勇, 等. 城市垃圾填埋场重金属污染特征及其评价[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2007, 36(2): 194-197.  
CHANG Q S, MA X Q, WANG Z Y, et al. Pollution characteristics and evaluation of heavy metals in municipal rubbish landfill sites [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2007, 36(2): 194-197. (in Chinese)
- [4] 袁京, 杨帆, 李国学, 等. 非正规填埋场矿化垃圾理化性质与资源化利用研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1811-1817.  
YUAN J, YANG F, LI G X, et al. Physicochemical properties and resource utilization of aged refuse in informal landfill [J]. China Environmental Science, 2014, 34(7): 1811-1817. (in Chinese)
- [5] 詹良通, 陈如海, 陈云敏, 等. 重金属在某简易垃圾填埋场底部及周边土层扩散勘查与分析[J]. 岩土工程学报, 2011, 33(6): 853-861.  
ZHAN L T, CHEN R H, CHEN Y M, et al. Migration of heavy metals in soil strata below and around a simple dump of MSWs [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2011, 33(6): 853-861. (in Chinese)
- [6] JAIN P, VARSHNEY S, SRIVASTAVA S. Functionalized nanobiomaterials: High-performance sorbents for chromium remediation from water streams [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, 13(12): 2893-2904.
- [7] LAZARIDIS N K, CHARALAMBOUS C. Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite beads [J]. Water Research, 2005, 39(18): 4385-4396.
- [8] 王茂林, 吴世军, 杨永强, 等. 微生物诱导碳酸盐沉淀及其在固定重金属领域的应用进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2): 206-214.  
WANG M L, WU S J, YANG Y Q, et al. Microbial induced carbonate precipitation and its application for immobilization of heavy metals: A review [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(2): 206-214. (in Chinese)
- [9] ACHAL V, PAN X L, ZHANG D Y. Remediation of copper-contaminated soil by *Kocuria flava* CR1, based on microbially induced calcite precipitation [J]. Ecological Engineering, 2011, 37(10): 1601-1605.
- [10] 王新花, 赵晨曦, 潘响亮. 基于微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)的铅污染生物修复[J]. 地球与环境, 2015, 43(1): 80-85.  
WANG X H, ZHAO C X, PAN X L. Bioremediation of Pb-pollution based on microbially induced calcite precipitation [J]. Earth and Environment, 2015, 43(1): 80-85. (in Chinese)
- [11] KUMARI D, PAN X L, LEE D J, et al. Immobilization of cadmium in soil by microbially induced carbonate precipitation with *Exiguobacterium undae* at low temperature [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 94: 98-102.
- [12] KUMARI D, LI M M, PAN X L, et al. Effect of bacterial treatment on Cr(VI) remediation from soil and subsequent plantation of *Pisum sativum* [J]. Ecological Engineering, 2014, 73: 404-408.
- [13] LI M, CHENG X H, GUO H X. Heavy metal removal by biomineralization of urease producing bacteria isolated from soil [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 76: 81-85.
- [14] 裴迪, 刘志明, 胡碧茹, 等. 巴氏芽孢杆菌矿化作用机理及应用研究进展[J]. 生物化学与生物物理进展, 2020, 47(6): 467-482.  
PEI D, LIU Z M, HU B R, et al. Progress on mineralization mechanism and application research of *Sporosarcina pasteurii* [J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2020, 47(6): 467-482. (in Chinese)
- [15] 郑俊杰, 宋杨, 赖汉江, 等. 微生物固化纤维加筋砂土抗剪强度试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(1): 15-21.  
ZHENG J J, SONG Y, LAI H J, et al. Experimental study on the shear behavior of fiber-reinforced bio-cemented sand [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2019, 41(1): 15-21. (in Chinese)
- [16] 吴超传, 郑俊杰, 赖汉江, 等. 微生物固化砂土强度增长机理及影响因素试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2020, 42(1): 31-38.  
WU C C, ZHENG J J, LAI H J, et al. Experimental study of the strength enhancing mechanism of bio-

- cemented sand and its influential factors [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2020, 42(1): 31-38. (in Chinese)
- [17] JALILVAND N, AKHGAR A, ALIKHANI H A, et al. Removal of heavy metals zinc, lead, and cadmium by biomineralization of urease-producing bacteria isolated from Iranian mine calcareous soils [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2020, 20(1): 206-219.
- [18] MUGWAR A J, HARBOTTLE M J. Toxicity effects on metal sequestration by microbially-induced carbonate precipitation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314: 237-248.
- [19] 绿化种植土壤: CJ/T 340—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Planting soil for greening: CJ/T 340-2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. (in Chinese)
- [20] GUSTAFSSON J P. Visual MINTEQ ver. 3. 1 [EB/OL]. [2013-12-21]. <https://vminteq.lwr.kth.se/visual-minteq-ver-3-1/>.
- [21] MA Z M, ZHU W J, LONG H Z, et al. Chromate reduction by resting cells of *Achromobacter* sp. Ch-1 under aerobic conditions [J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(6): 1028-1032.
- [22] TANG Y Z, ELZINGA E J, LEE Y J, et al. Coprecipitation of chromate with calcite: Batch experiments and X-ray absorption spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(6): 1480-1493.
- [23] GHEETHI A A, EFAQ A N, MOHAMED R M, et al. Bio-removal of Nickel ions by *Sporosarcina pasteurii* and *Bacillus megaterium*, A Comparative Study [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 226: 012044.
- [24] CHUNG H, KIM S H, NAM K. Inhibition of urea hydrolysis by free Cu concentration of soil solution in microbially induced calcium carbonate precipitation [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 140194.
- [25] DUARTE-NASS C, REBOLLEDO K, VALENZUELA T, et al. Application of microbe-induced carbonate precipitation for copper removal from copper-enriched waters: Challenges to future industrial application [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 256: 109938.
- [26] GARCÍA-SÁNCHEZ A, ÁLVAREZ-AYUSO E. Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters [J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(7): 539-547.
- [27] BUEKERS J, VAN LAER L, AMERY F, et al. Role of soil constituents in fixation of soluble Zn, Cu, Ni and Cd added to soils [J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(6): 1514-1524.
- [28] FANG L Y, NIU Q J, CHENG L, et al. Ca-mediated alleviation of Cd<sup>2+</sup> induced toxicity and improved Cd<sup>2+</sup> biomineralization by *Sporosarcina pasteurii* [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 787: 147627.

(编辑 黄廷)