

# 预处理青霉菌对中性红和孔雀绿的吸附\*

张丽芳<sup>1\*\*</sup> 魏德洲<sup>2</sup>

(1 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳, 110168 2 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳, 110004)

**摘 要** 以青霉菌 (*Penicillium* sp.) 为吸附剂, 对水溶液中染料中性红和孔雀绿进行了吸附研究. 试验考察了预处理方法、pH 值和重金属离子对吸附的影响, 并对吸附机理进行了探讨. 结果表明, 在试验选用的预处理剂中, 碳酸氢钠预处理的菌体吸附效果最好; 溶液的 pH 值为 5—6 时, 对染料的吸附量达到最大. 当溶液中含有  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  任一种金属离子时, 对菌体吸附中性红和孔雀绿均有抑制作用. 碳酸氢钠处理菌体对中性红和孔雀绿的吸附过程可用准二级动力学模型来描述, 相关系数均为 0.9997. 菌体吸附中性红和孔雀绿过程中有  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的释放, 表明吸附过程中存在离子交换吸附机制. 此外, 吸附过程中静电吸附也起到一定的作用.

**关键词** 生物吸附, 青霉菌, 中性红, 孔雀绿, 预处理.

由于染料废水具有成分复杂、毒性强、色度深、难以生化降解等特点<sup>[1]</sup>, 如果直接排放, 会对环境造成严重污染, 并可能通过食物链直接或间接影响人们的身体健康. 目前常用的染料废水处理方法有活性炭吸附法、絮凝沉淀法、化学氧化法、离子交换法, 但因效率低、成本高或者产泥量大等原因, 使其广泛使用受到限制<sup>[2-3]</sup>. 生物吸附法具有操作简单, 成本低廉, 无二次污染而受到人们的关注. 生物吸附法与生物降解法相比, 主要优点是吸附过程中不需供应营养源, 因而不会受到水中毒物和冲击负荷的影响.

本文以真菌为吸附剂, 对菌体进行了适当的化学预处理, 以改善其吸附性能, 探讨了预处理后的菌体对阳离子染料中性红和孔雀绿的吸附规律和吸附机理.

## 1 实验方法

本试验用染料吸附剂为丝状真菌, 该真菌从空气中分离而来, 参照文献 [4], 鉴定该真菌为青霉属 (*Penicillium* sp.), 为不对称青霉组群. 试验所用中性红和孔雀绿均为阳离子染料.

液体培养基: 葡萄糖 15 g,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  5 g,  $\text{MgSO}_4$  0.5 g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1 g, 蒸馏水 1000 ml

查氏固体培养基: 蔗糖 30 g,  $\text{NaNO}_3$  2 g,  $\text{MgSO}_4$  0.5 g, 琼脂 20 g,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  1 g,  $\text{FeSO}_4$  0.01 g,  $\text{KCl}$  0.5 g, 蒸馏水 1000 ml 用于培养菌体的孢子.

菌体的培养: 将斜面上的孢子移入液体培养基中,  $30^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 恒温振荡培养约 72h 后收获菌体, 去离子水洗涤多次, 过滤并吸干水分即得到湿菌体, 于  $4^\circ\text{C}$  冷藏备用.

菌体预处理: 取定量湿菌体分别置于  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  溶液中, 室温振荡 2h, 过滤、洗涤多次备用. 分别取定量原菌体和预处理菌体在  $60^\circ\text{C}$  下烘干, 测定干湿比.

取 0.2g 菌体投加到 50ml 含  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的染料 (或者  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) 溶液中, 在  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$  下振荡吸附. 吸附平衡后, 离心, 取上清液 (测定金属离子时, 染料与金属离子混合体系的上清液需经过酸消解), 分别用 721E 型分光光度计和 9003A 原子吸收分光光度计测定上清液中染料和金属离子的浓度. 计算公式如下:

$$q_e = (C_0 - C_e) V M \quad (1)$$

式中,  $q_e$  为菌体吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_0$  为染料 (金属离子) 初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C_e$  为吸附平衡时的染料 (金属离子) 浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $V$  为溶液的体积 (L),  $M$  吸附剂用量 (g, 干重).

2008 年 10 月 25 日收稿.

\* 国家自然科学基金资助项目 (50174014); 辽宁省自然科学基金资助项目 (20042021).

\*\* 联系人: flz1997@163.com

分别将碳酸氢钠预处理的菌体和未处理的菌体用去离子水洗涤多次,自然晾干后,通过 SSX-550 扫描电子显微镜(日本岛津公司)观察菌体的表面特征。

## 2 预处理方法对菌体吸附染料的影响

试验选用酸、盐和碱类不同类型的处理剂对菌体进行了预处理,试验结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,菌体经过不同处理剂处理后,吸附量的变化情况差异很大。菌体经盐酸处理后吸附效果与原菌体几乎一致,经过碱处理的菌体吸附能力有一定程度的提高,菌体经过碱处理可能在其表面上产生了大量的负电点<sup>[5]</sup>,有利于对阳离子染料的吸附。菌体经盐处理后其吸附量有较大程度的提高。碳酸氢钠预处理菌体的吸附量大于其它盐类处理菌体的吸附量。菌体经碳酸氢钠处理后,对中性红和孔雀绿的吸附量分别为  $48.45\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $42.30\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与原菌体吸附量相比分别提高了 41% 和 42%。

## 3 体系的 pH 值对吸附的影响

分别考察了体系不同 pH 值对碳酸氢钠预处理菌体吸附中性红和孔雀绿的影响,试验结果见图 2。由图 2 可以看出,当溶液 pH 值为 2 时,菌体吸附量较小,随着溶液 pH 值升高,菌体的吸附量逐渐增大。当 pH 值为 5—6 时,菌体的吸附量最大。当 pH 值继续升高时,此时的吸附量又开始下降。在强酸性条件下不利于菌体对染料的吸附,这是由于菌体表面各种活性官能团如羧基、氨基和磷酸基等在 pH 值较低时菌体表面带有较多正电荷,抑制阳离子染料在菌体上的吸附,随着 pH 值升高,菌体表面的负电荷逐渐增大,有利于对阳离子染料的静电吸附,因此吸附量逐渐升高<sup>[6]</sup>。

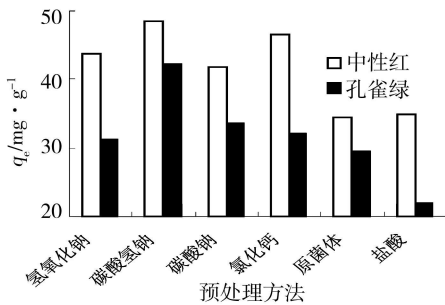


图 1 不同预处理方法对吸附的影响

Fig 1 Effect of pretreatment methods on bioadsorption

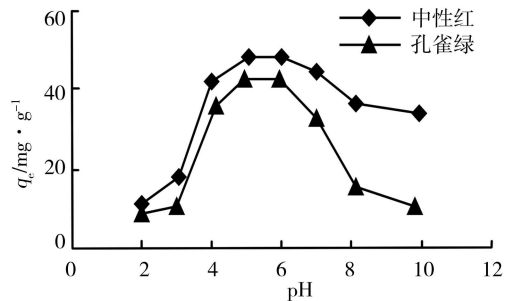


图 2 pH 值对吸附的影响

Fig 2 Effect of pH on bioadsorption

## 4 重金属离子与染料的竞争吸附

分别考察了碳酸氢钠预处理菌体对重金属离子 ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) 和阳离子染料在单一体系(染料或者金属离子)和混合体系(金属+染料)中的吸附情况。试验中重金属离子、活性艳红和酸性大红的浓度在单一体系和混合体系均为  $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 吸附体系的初始 pH 值均为 5.5。试验结果见表 1。

表 1 单一/混合体系预处理菌体的吸附性能

Table 1 Adsorption capacity of pretreated biomass in mixed/single system

染料	金属离子	金属离子的吸附量 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		染料的吸附量 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
		混合体系	单一金属	混合体系	单一染料
中性红	$\text{Pb}^{2+}$	40.00	37.67	7.43	48.57
	$\text{Zn}^{2+}$	49.34	48.31	7.51	48.57
	$\text{Cu}^{2+}$	49.91	49.82	6.89	48.57
孔雀绿	$\text{Pb}^{2+}$	41.07	37.67	6.49	42.85
	$\text{Zn}^{2+}$	49.32	48.31	6.59	42.85
	$\text{Cu}^{2+}$	49.92	49.82	5.87	42.85

由表 1 可看出,当体系中分别含有  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$  离子时,菌体对中性红和孔雀绿的吸附量

明显下降, 表明重金属离子对阳离子染料吸附有抑制作用. 如  $Pb^{2+}$  与中性红混合之后, 对中性红的吸附量由单一体系的  $48.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  急剧下降到混合体系的  $7.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 说明  $Pb^{2+}$  与中性红之间存在竞争吸附位点. 当体系中含有  $Cu^{2+}$  或  $Zn^{2+}$  时, 对中性红和孔雀绿的吸附量也均有明显的下降.

## 5 吸附动力学

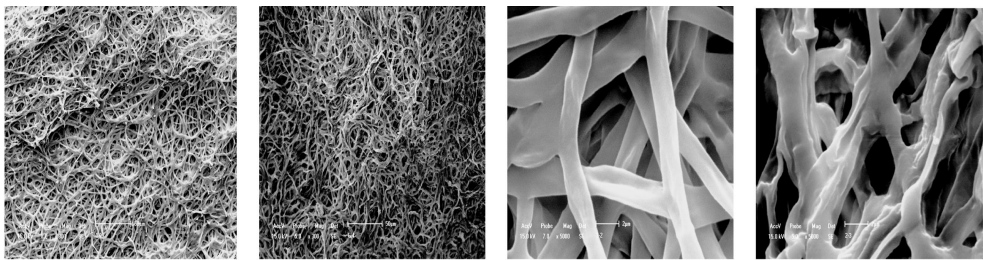
试验数据用准二级速率方程进行线性拟合, 准二级速率方程线性表达式为:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式中,  $q_e$  为平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $k_2$  为二级吸附速率常数 ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). 用准二级动力学方程拟合试验数据时, 整个吸附时间内吸附数据线性良好 (图略), 对中性红和孔雀绿的线性相关系数均为 0.9997. 预处理的菌体对中性红和孔雀绿的二级速率常数分别为 0.0096 和 0.0093  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . 预处理的菌体对中性红和孔雀绿的平衡吸附量的预测值分别为 48.08 和 42.55  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而实际平衡时的吸附量值分别为 48.20 和 42.78  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 预测值和试验值吻合较好, 这表明碳酸氢钠预处理菌体吸附中性红和孔雀绿的过程可用准二级动力学描述.

## 6 吸附机理

对试验用的原菌体和  $\text{NaHCO}_3$  预处理菌体分别进行扫描电子显微镜分析, 结果如图 3 所示. 菌体在液体培养基振荡培养 3d 后, 呈菌丝球状. 图 3(a) 和 (b) 为菌丝球局部扫描电镜照片. 菌体无论处理与否, 菌丝均纤细, 表面积较大, 菌丝之间充满空隙, 这有利于菌体对染料的吸附. 由图 3(c) 和 (d) 可知, 原菌体细胞壁表面光滑无痕, 而经过  $\text{NaHCO}_3$  预处理后菌体的细胞壁表面粗糙不平, 菌体表面有部分有机物溶解, 增大了菌体的表面积, 同时也增加了吸附染料的位点, 有利于菌体对染料的吸附.



(a)原菌体( $\times 300$ ) (b) $\text{NaHCO}_3$ 预处理菌体( $\times 300$ ) (c)原菌体( $\times 5000$ ) (d) $\text{NaHCO}_3$ 预处理菌体( $\times 5000$ )

图 3 原菌体和预处理菌体的扫描电镜照片

Fig 3 SEM of native and pretreated biomass preparations

为了进一步考察  $\text{NaHCO}_3$  对菌体表面性质的影响, 对菌体进行了碱滴定试验. 分别将湿重为 0.1 g 的原菌体和  $\text{NaHCO}_3$  预处理的菌体, 置于 pH 值为 2 的 50ml 去离子水中, 在磁力搅拌器搅拌下, 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  滴加, 使体系的 pH 值发生改变, 并记录每消耗 1ml  $\text{NaOH}$  后溶液的 pH 值. 试验结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 原菌体、碳酸氢钠预处理菌体碱滴定的曲线走向相似, 下拐点出现在 pH 值为 2—4 之间, 上拐点出现在 pH 值为 10—12 之间. 在下拐点处, pH 值由 2 增至 4 时, 原菌体、预处理菌体的氢氧化钠的消耗量均小于空白样, 这表明, 2 种菌体均吸收体系中的质子, 降低了对氢氧化钠的消耗. 比较原菌体和预处理后菌

对菌体进行了碱滴定试验. 分别将湿重为 0.1 g

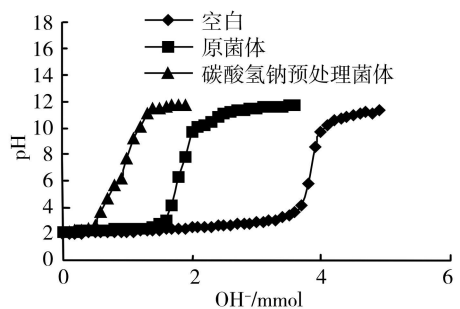


图 4 原菌体和预处理菌体的碱滴定曲线

Fig 4 A kali titration curves of pretreated and native biomass

体的氢氧化钠的消耗量,发现预处理后的菌体氢氧化钠的消耗量要小于原菌体,表明预处理后菌体吸附质子的能力大于原菌体吸附能力。

用碳酸氢钠预处理菌体吸附中性红和孔雀绿,对吸附前后体系中金属离子( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )的浓度进行分析,并以不加染料为对照样。碳酸氢钠预处理菌体吸附中性红时, $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 的交换量分别为48.78、10.49和4.67 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,碳酸氢钠预处理菌体吸附孔雀绿时, $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的交换量分别为45.91、9.64和7.75 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。碳酸氢钠预处理菌体吸附中性红和孔雀绿过程中存在离子交换,在吸附过程中与钠离子交换量最大。

综上所述,碱和盐处理的菌体能显著提高菌体对中性红和孔雀绿的吸附能力,盐酸预处理菌体吸附能力与对照样相比相差不大,而碳酸氢钠处理的菌体吸附效果最好。体系的pH值对菌体吸附染料的影响较大。在强酸溶液中,碳酸氢钠预处理菌体吸附中性红和孔雀绿的效果较差,而当pH值为5.0—6.0时,吸附效果较好。

碳酸氢钠预处理菌体吸附中性红和孔雀绿可用准二级动力学方程描述,其相关系数均为0.9997。

试验用的菌体经碳酸氢钠处理后,菌体的表面积增大,有利于对染料的吸附;碳酸氢钠预处理菌体吸附中性红和孔雀绿过程中有钠、钾和镁离子的释放,表明吸附过程中存在离子交换吸附机制。

### 参 考 文 献

- [1] 陆朝阳,沈莉莉,张全兴,吸附法处理染料废水的工艺及其机理研究进展[J].工业水处理,2004,24(3):12—16
- [2] Ponnusami V, Kirthika V, Madhuran R. Biosorption of Reactive Dye Using Acid-Treated Rice Husk: Factorial Design Analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142: 397—403
- [3] Maurya N S, Mittal A K, Comel P et al. Biosorption of Dyes Using Dead Macro Fungi: Effect of Dye Structure, Ionic Strength and pH [J]. *Bioresour Technol*, 2006, 97(3): 512—521
- [4] 魏景超. 真菌鉴定手册(第一版)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1979, 495—512
- [5] Fu Y, Vinavagavan T. Fungal Decolorization of Dye Wastewater: a Review [J]. *Bioresour Technol*, 2001, 79(3): 251—262
- [6] Lin Z Y, Zhou C H. A Further Insight into the Mechanism of  $\text{Ag}^+$  Biosorption by *Lactobacillus* sp. Strain A09 [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2005, 61(6): 1195—1200

## BIOSORPTION OF NEUTRAL RED AND MALACHITE GREEN BY PRETREATED *PENICILLIUM* SP.

ZHANG Lijiang<sup>1</sup> WEI Dezhou<sup>2</sup>

(1 School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

(2 School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, 110004, China)

### ABSTRACT

The biosorption of neutral red and malachite green in aqueous solution with *Penicillium* sp. as well as the influence of pretreatment methods, pH and heavy metals on adsorption was investigated. The adsorption mechanism of dyes was also revealed. Among several pretreated biomass preparations,  $\text{NaHCO}_3$ -treated biomass was the best one and obtained the maximum uptakes of dyes at pH 5—6. At the presence of any heavy metal ion of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  of  $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  in aqueous solution, the biosorption capacity of neutral red and malachite green was decreased. The adsorption kinetics of dyes on  $\text{NaHCO}_3$ -treated mycelia could be described by the pseudo second-order reaction model and the correlation coefficients were both 0.9997.  $\text{NaHCO}_3$ -treated mycelia released  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  after adsorption. The result showed that ion exchange was an important mechanism in biosorption of neutral red and malachite green. Electrostatic interaction mechanism could also play a role in the biosorption of dyes on pretreated biomass.

**Keywords** biosorption, *Penicillium* sp., neutral red, malachite green, pretreatment