

黄孢原毛平革菌对镉废水的处理效果及去除途径

赵美花¹, 张朝升¹, 荣宏伟¹, 陈秋丽^{1,2}

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 仲恺农业工程学院 城乡建设学院, 广东 广州 510225)

摘要: 利用黄孢原毛平革菌处理镉污染废水,考察了 pH 值、温度、 Cd^{2+} 初始浓度和生物接种量等因素对处理效果的影响,并分析了废水中镉的去除途径。结果表明,黄孢原毛平革菌对废水中的镉具有一定的去除能力。最佳处理条件如下:pH 值为 6、温度为 30 ℃、接种量为 1%、 Cd^{2+} 初始浓度为 50 mg/L。在最佳处理条件下,对镉的去除率可达 64% 左右。在不同的 Cd^{2+} 初始浓度条件下,胞内镉富集量与镉总去除量的比值均小于 13%,说明黄孢原毛平革菌去除 Cd^{2+} 是以表面胞外络合、离子交换、细胞外螯合等方式为主,而胞内富集起次要作用。

关键词: 黄孢原毛平革菌; 镉废水; 胞外吸附; 胞内富集

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)03-0072-05

Removal Efficiency and Pathway of Cadmium Wastewater with *Phanerochaete chrysosporium*

ZHAO Mei-hua¹, ZHANG Chao-sheng¹, RONG Hong-wei¹, CHEN Qiu-li^{1,2}

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. College of Urban Construction, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: *Phanerochaete chrysosporium*, a type culture of white rot fungi, was used as a research object to treat wastewater contaminated by cadmium. The effects of pH, temperature, initial concentration of Cd^{2+} , and the inoculum concentration on the microorganism treatment efficiency were investigated, and the removal pathway of Cd^{2+} was analyzed. Results showed that *Phanerochaete chrysosporium* was capable of removing Cd^{2+} from wastewater. The Cd^{2+} removal rate was about 64% under the optimal condition (pH of 6, 30 ℃ temperature, 1% inoculum concentration, and 50 mg/L initial concentration of Cd^{2+}); the ratios of Cd^{2+} bioaccumulation content in the total removal content were below 13% under different initial concentration of Cd^{2+} . The results indicated primary removal mechanism including complexation in cell wall, ion exchange, and extracellular chelate, followed by secondary mechanism of the bioaccumulation.

Key words: *Phanerochaete chrysosporium*; wastewater containing cadmium; extracellular adsorption; bioaccumulation

废水中的镉来源广泛,其危害极大,不仅会造成 环境污染,还会影响人类健康^[1~3]。传统的镉处理

方法包括氧化还原法、电解法、离子交换树脂法等;新兴的生物法包括微生物修复法、植物生物修复法、生物化学法和生物絮凝法等^[4-9]。当废水中镉浓度较低时,传统方法存在多种弊端,处理效率低且成本过高。而生物吸附法具有节能高效、操作范围广、易于回收重金属,同时可选择性地去除水体中低浓度的重金属,此外吸附剂还可再生利用,具有很好的经济效益。故采用生物吸附法处理含镉废水切实可行。

白腐真菌是腐生在木质上,并引起木质组分分解而导致腐烂的真菌。黄孢原毛平革菌是白腐真菌的典型菌种,其不仅可降解木质素和许多异生质物质,还可有效吸附多种重金属。国内外学者针对如何利用黄孢原毛平革菌降低环境中重金属的生物有效性,并控制其毒性等方面进行了大量研究^[10],但利用其处理含镉废水并解析去除途径的相关研究比较少。

因此,笔者利用黄孢原毛平革菌处理含镉废水,考察了 pH 值、温度、 Cd^{2+} 初始浓度和生物接种量对处理效果的影响,分析了黄孢原毛平革菌对重金属镉的胞外吸附量及胞内富集量,明确了废水中镉的去除途径。

1 材料与方法

1.1 菌种与试剂

试验选用的菌种为白腐真菌中的典型代表菌种——黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*, BKMF-1767),来源于中国典型培养物保藏中心(CCTCC),对其进行了扩充培养保藏。

微量元素液:依次称取 NaCl (1.0 g)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.18 g)、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g)、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g)、 CaCl_2 (0.1 g)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.5 g)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g)、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0.01 g)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3.0 g)、 H_3BO_3 (0.01 g)、NTA (1.5 g) 溶解,称取过程中注意要逐步溶解,充分溶解后定容至 1 L。

Kirk 液体培养基:称取 KH_2PO_4 (2.0 g)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.71 g)、维生素 B_1 (0.01 g)、酒石酸铵 (0.2 g)、葡萄糖 (10 g) 溶解于 100 mL 微量元素液中。用 20 mmol/L 的酒石酸钠缓冲液调节 pH 值至 4.50 ± 0.02 。

镉储备液:称取 0.274 4 g 的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 并溶解于超纯水中,调节 pH 值至 4.5,定容至 100

mL,配制成 Cd^{2+} 浓度为 1 000 mg/L 的镉储备液。

试验主要试剂均为分析纯,硝酸为优级纯;试验用水均为超纯水。

1.2 试验方法

1.2.1 黄孢原毛平革菌的培养

制作孢子悬液:将 Biolog 管装上适量的超纯水,高温灭菌;将灭好菌的 Biolog 管放在无菌操作台上冷却;待冷却至室温后,用无菌棉签从平皿中取已活化的黄孢原毛平革菌孢子溶于蒸馏水中,轻微搅拌,形成分散均匀的孢子悬液;用浊度计测定孢子悬液的浓度,浊度调至 60% 时,对应孢子悬液浓度为 200×10^4 个/mL。

取 200 mL 的 Kirk 液体培养基分装于 500 mL 锥形瓶中,用无菌移液管分别移取 1~4 mL 黄孢原毛平革菌孢子悬液,快速接种到冷却好的无菌液体培养基中,待全部接种完成后用细纱布包好锥形瓶口,转移至恒温振荡培养箱中培养 3 d,控制培养温度为 30 °C,转速为 120 r/min。

1.2.2 黄孢原毛平革菌对镉废水的处理试验

黄孢原毛平革菌培养 3 d 后进入对数生长期后期,此时锥形瓶中形成较均匀的菌丝球。向锥形瓶中加入适量镉储备液,并恒温振荡 (150 r/min) 5 d。同时进行 3 个平行试验,取平均值。

1.3 测定方法

镉浓度:经 0.45 μm 滤膜过滤后,采用火焰原子吸收分光光度法测定上清液中残余的镉。

黄孢原毛平革菌对镉的富集量:收集第 1、2、3 天的黄孢原毛平革菌菌球,在 12 000 r/min 下离心 10 min (4 °C),将沉淀转移至 50 mL 的 HNO_3 溶液 (0.2 mol/L) 中振荡 30 min,以去除菌体表面吸附的 Cd^{2+} ,随后收集菌球并用超纯水清洗 3 遍。将菌球转移至玻璃匀浆器中,加入 5 mL 超纯水充分研磨后取上清液,在 12 000 r/min、4 °C 下离心 10 min,过滤得到上清液。测定上清液中的 Cd^{2+} 浓度,计算得到黄孢原毛平革菌对 Cd^{2+} 的富集量。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对镉去除率的影响

pH 值不仅可影响黄孢原毛平革菌的生长代谢,还可影响金属离子的溶解性及真菌细胞壁上官能团(如羧基、羟基、磷酸根和氨基等)的电离状态^[11]。由于碱性条件(pH 值 > 7)下, Cd^{2+} 易形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀,因此本试验仅考察酸性条件下 pH 值对白腐

真菌处理含镉废水的影响。接种 1% 的黄袍原毛平革菌,采用 0.1 mol/L 的 HNO_3 或 NaOH 调节 pH 值,温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,镉浓度为 50 mg/L, pH 值对镉去除率的影响如图 1 所示。

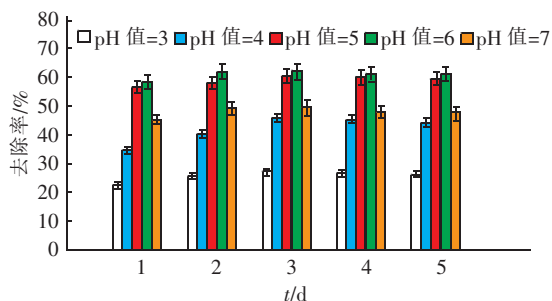


图1 pH 值对镉去除率的影响

Fig. 1 Effect of pH value on cadmium removal rate

由图 1 可知,不同 pH 值条件下黄袍原毛平革菌对镉的去除率随时间的变化趋势基本一致。去除过程基本可分为 3 个阶段:快速吸附阶段(1 d)、缓慢吸附阶段(2~3 d)、小幅下降阶段(4~5 d)。第一阶段,黄袍原毛平革菌暴露在重金属溶液中,细胞壁最先与重金属离子接触,而细胞壁上附有大量带负电的官能团,能与溶液中带正电的重金属离子快速结合,该过程在短时间内即可完成,此阶段为快速表面吸附过程。第二阶段,由于细胞壁表面吸附的重金属不断增加,带电性也不断变化,对 Cd^{2+} 的斥力不断增加,细胞壁上的吸附位点亦趋向饱和,吸附效率上升速度缓慢。第三阶段,菌体表面吸附的 Cd^{2+} 有部分解吸,重新释放到溶液中,导致镉去除率小幅下降。可以发现, pH 值为 6 时,黄袍原毛平革菌对镉的去除率最高,达到 62.3%。当 pH 值较低时镉去除率较低,原因可能是:一方面质子占据真菌表面的吸附位点,而质子与金属正离子之间的静电作用阻碍了 Cd^{2+} 靠近真菌体;另一方面 H^+ 与 Cd^{2+} 竞争真菌表面的有限吸附位点。随着 pH 值升高,真菌表面金属吸附位点的去质子化作用加强、负电荷增加,因此对 Cd^{2+} 的吸附作用增强,镉去除率增大。但当 pH 值 > 6 后,体系中的 OH^- 会与 Cd^{2+} 形成氢氧化镉沉淀,从而导致镉去除率降低。因此, pH 值 = 6 对镉废水的处理效果最佳,后续试验均控制 pH 值 = 6。

2.2 温度对镉去除率的影响

温度可直接影响重金属的吸附速率,还可通过影响微生物的新陈代谢和其吸附位点的活性间接影

响对重金属的去除率。由于温度高于 40 $^{\circ}\text{C}$ 时黄袍原毛平革菌难以存活,因此考察了温度为 20、25、30、35 和 40 $^{\circ}\text{C}$,镉初始浓度为 50 mg/L,白腐真菌接种量为 1% 时,对镉的去除效果,结果如图 2 所示。

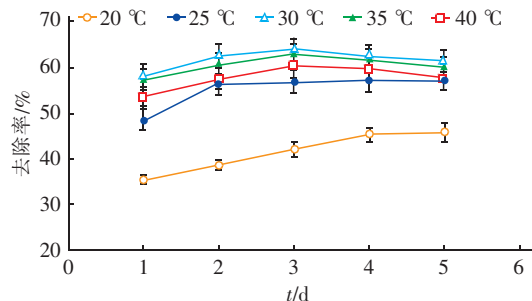


图2 温度对镉去除率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on cadmium removal rate

由图 2 可知,随着温度的增加,黄袍原毛平革菌对镉的去除能力呈现先上升后下降的趋势。当温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 时,对镉的去除率最大,达到 63.7%,该温度与黄袍原毛平革菌适宜生长的温度相吻合。因此确定 30 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳反应温度,后续试验均控制温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 接种量对镉去除率的影响

在镉浓度为 50 mg/L 条件下,接种量对镉去除率的影响如图 3 所示。

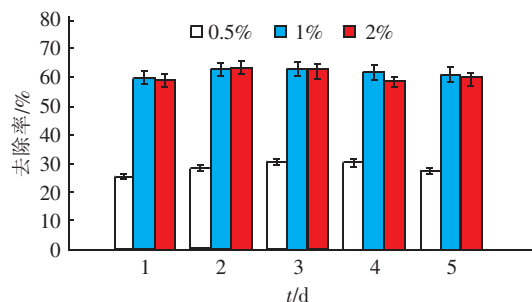


图3 接种量对镉去除率的影响

Fig. 3 Effect of inoculum concentration on cadmium removal rate

由图 3 可知,当接种量为 0.5%、1%、2% 时,对镉去除率的最大值基本上出现在第 3 天,分别为 30.5%、62.8% 和 62.3%。当接种量为 1% 时,黄袍原毛平革菌的生长量较接种量为 0.5% 时急剧增加,可提供的有效吸附位点随之增加,继而对 Cd^{2+} 的去除率大幅增大。而当接种量增加至 2% 时,由于培养液的营养有限,黄袍原毛平革菌的生物量并未显著大于接种量为 1% 时的生物量,而增加的菌量反而会造成吸附剂总表面积减少,进而导致吸附

量降低。因此确定最佳接种量为1%,后续试验均采用1%的接种量。

2.4 镉初始浓度对镉去除率的影响

镉初始浓度对镉去除率的影响如图4所示。

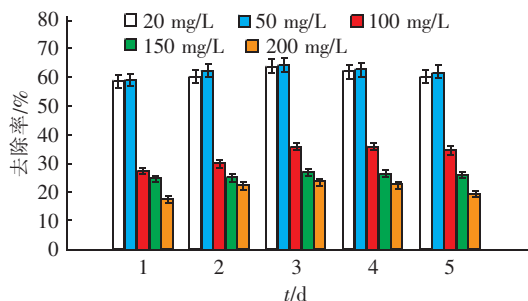


图4 镉初始浓度对镉去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial Cd^{2+} concentration on cadmium removal rate

从图4可以看出,当镉初始浓度为20、50、100、150、200 mg/L时,对镉的最大去除率分别为63.8%、64.3%、35.8%、26.8%、23.9%。可见,随着镉初始浓度的增加,对镉的最大去除率呈现先增加后降低的趋势。当镉初始浓度为50 mg/L时,对镉的去除率最高,此时体系中的传质驱动力较强,可克服重金属溶液与吸附剂之间的静电作用,菌体对重金属的吸附能力最强。镉初始浓度较高时其去除率反而大幅下降的原因可能是:①菌体可提供的有效吸附位点有限;②菌体表面吸附的镉易解吸到溶液中。由此可见,镉初始浓度对黄孢原毛平革菌处理含镉废水有重要影响。

2.5 黄孢原毛平革菌对镉的去除途径

黄孢原毛平革菌不仅能够在其细胞表面通过电负性较大的活性官能团或分泌的具有络合功能的物质在细胞外吸附环境中的 Cd^{2+} ,同时还能在其自身细胞内积累微量的 Cd^{2+} 。为明确黄孢原毛平革菌对重金属镉的去除途径,试验测定了第1、2、3天黄孢原毛平革菌菌球内部对镉的富集量,结果如图5所示。可知,不同镉初始浓度条件下,黄孢原毛平革菌胞内均能检测到镉,这说明重金属离子可以通过细胞壁和细胞膜上的离子通道运输到菌体内部,导致在菌体中富集。当镉初始浓度分别为50、100、150、200 mg/L时,胞内对镉的富集量随着时间的延长而逐渐增加;但当镉初始浓度为20 mg/L时,镉的胞内富集量先增加后减少。这是由于黄孢原毛平革菌对镉有一定的抗性,当菌球内部镉富集量增加时,菌

体会形成外排机制,主动将富集的镉排出细胞内。此外,计算了胞内镉的富集量与镉总去除量的比值,结果表明在镉初始浓度分别为20、50、100、150、200 mg/L条件下,胞内镉富集量与镉总去除量的比值均小于13%,说明黄孢原毛平革菌对镉的去除以表面胞外络合、离子交换、细胞外螯合等方式为主,而胞内富集起次要作用。

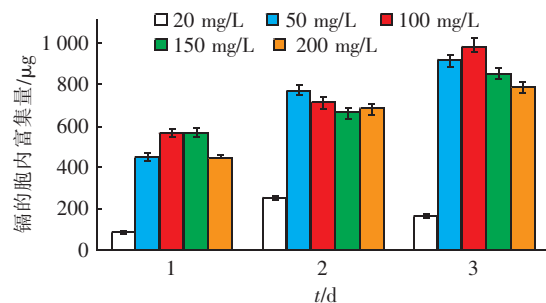


图5 黄孢原毛平革菌胞内镉富集量

Fig. 5 Cadmium bioaccumulation in *Phanerochaete chrysosporium*

3 结论

利用黄孢原毛平革菌处理含镉废水,在pH值为6、温度为30℃、接种量为1%、镉初始浓度为50 mg/L时,对镉的去除率约为64%。对镉的去除途径分析表明,黄孢原毛平革菌对重金属镉的去除过程包括胞外吸附(表面胞外络合、细胞外螯合、离子交换等作用方式)和胞内富集,其中胞外吸附占主导地位。

参考文献:

- [1] Xu M, Hadi P, Chen G H, et al. Removal of cadmium ions from wastewater using innovative electronic waste-derived material [J]. J Hazard Mater, 2014, 273: 118 - 123.
- [2] Saha P, Sanyal S K. Assessment of the removal of cadmium present in wastewater using soil-admixture membrane [J]. Desalination, 2010, 259 (1/3): 131 - 139.
- [3] 韩瑾, 李星, 杨艳玲, 等. 饮用水源突发镉污染的应急处理技术研究 [J]. 中国给水排水, 2012, 28 (21): 1 - 4.
- [4] 戴红玲, 叶鑫, 向来, 等. 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 对镉的吸附及其机理研究 [J]. 中国给水排水, 2016, 32 (21): 81 - 85.
- [5] 方瑶瑶, 曾光明, 黄瑾辉, 等. 胶团强化超滤法去除水中的镉离子 [J]. 中国给水排水, 2009, 25 (15): 18 - 20.

- [6] Anayurt R A, Sari A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass [J]. Chem Eng J, 2009, 151 (1/3): 255 – 261.
- [7] Chen H, Zhong C Y, Berkhouse H, *et al.* Removal of cadmium by bioflocculant produced by *Stenotrophomonas maltophilia* using phenol-containing wastewater [J]. Chemosphere, 2016, 155: 163 – 169.
- [8] Goswami R, Shim J, Deka S, *et al.* Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea fistulosa* at different pyrolytic temperatures [J]. Ecol Eng, 2016, 97: 444 – 451.
- [9] Asuquo E D, Martin A D. Sorption of cadmium(II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies [J]. J Environ Chem Eng, 2016, 4 (4): 4207 – 4228.
- [10] Xu P, Zeng G M, Huang D L, *et al.* Adsorption of Pb(II) by iron oxide nanoparticles immobilized *Phanerochaete chrysosporium*: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanisms analysis [J]. Chem Eng J, 2012, 203: 423 – 431.
- [11] Bayramoglu G, Arica M Y. Removal of heavy mercury (II), cadmium (II) and zinc (II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets [J]. Chem Eng J, 2008, 143 (1/3): 133 – 140.



作者简介: 赵美花 (1984 –), 女, 湖南邵阳人, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为水处理技术。

E-mail: zmhua@gzhu.edu.cn

收稿日期: 2017-08-12

(上接第71页)

- 4.
- [3] 张杰, 李冬, 陈立学, 等. 地下水除铁除锰机理与技术变革 [J]. 自然科学进展, 2005, 15 (4): 433 – 438.
- [4] 曾辉平, 李冬, 李相昆, 等. 高铁、高锰、高氨氮地下水的生物同层净化研究 [J]. 中国给水排水, 2009, 25 (17): 78 – 80.
- [5] 曾辉平, 李冬, 高源涛, 等. 生物除铁除锰滤层的溶解氧需求及消耗规律研究 [J]. 中国给水排水, 2009, 25 (21): 37 – 40.
- [6] 曾辉平, 李冬, 高源涛, 等. 生物除铁、除锰滤层中铁、锰的氧化还原关系 [J]. 中国给水排水, 2010, 26 (9): 86 – 88.
- [7] 曾辉平, 李冬, 高源涛, 等. 高铁高锰高氨氮地下水的两级净化研究 [J]. 中国给水排水, 2010, 26 (11): 142 – 144.
- [8] 程庆锋, 李冬, 李相昆, 等. 净化高铁锰伴生氨氮地下水的生物滤池快速启动 [J]. 中国给水排水, 2013, 29 (7): 41 – 44.
- [9] 陈志云, 郑强. 松花江区浅层地下水资源质量评价综述 [J]. 水文, 2007, 27 (2): 78 – 81.
- [10] 张宇, 张杰. 一级生物除铁除锰滤池中锰砂表面成分分析 [J]. 中国给水排水, 2015, 31 (21): 53 – 56.
- [11] 蔡言安, 曾辉平, 李冬, 等. 复合有机物污染的含铁、锰源水生物净化研究 [J]. 中国给水排水, 2016, 32 (17): 34 – 38.



作者简介: 张宇 (1976 –), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为地下水生物除铁除锰机理。

E-mail: hitzhangy@163.com

收稿日期: 2017-07-12