

青霉菌(*Penicillium* sp.)对三种活性染料的吸附和降解

李蒙英¹, 孟祥勋¹, 王雪峰¹, 桑敏慧² (1.苏州大学生物系, 江苏 苏州 215151; 2.苏州市同创环保技术工程有限公司, 江苏 苏州 215011)

摘要: 通过 ¹⁴C 标记底物的矿化实验发现青霉菌对多聚芳香族化合物有一定降解能力, 本研究以 3 种偶氮和蒽醌型活性染料为作用底物, 结果表明, 青霉菌 G-1 (*Penicillium* sp.) 对染料进行吸附, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 最大理论吸附量($Q_{\max}$)可达 169.5~243.9mg/g 干重, 被吸附染料最早在第 4d 完全脱色降解, 有菌丝和去除菌丝的培养液中再次加入染料, 均可在 20~30h 内使染料完全脱色降解。

关键词: 青霉菌; 染料; 吸附; 脱色降解

中图分类号: X17 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2001)05-0449-04

Adsorption and degradation of three activated dyes by *Penicillium* sp. LI Meng-ying¹, MENG Xiang-xun¹, WANG Xue-feng¹, SANG Min-hui² (1.Department of Biology, Suzhou University, Suzhou 215151, China; 2.Tong Chuang Environmental Engineering Cooperation, Suzhou 215011, China). *China Environmental Science*. 2001,21(5): 449~452

Abstract: The definite degradability of *Penicillium* sp. on polycyclic aromatic compounds has been reported through mineralization experiment with ¹⁴C marked substrate. In this study, three azo or anthraquinone activated dyes were used as the substrate. The results showed that the *penicillium* sp. first adsorpted the dyes with the adsorption isotherm conformed to Langmuir model and the maximum adsorption capacity ($Q_{\max}$) might reach up to 169.5~243.9mg/g dry weight. The adsorbed dyes were decolorized and degraded completely in four days, and in the degradation systems with mycelium and without mycelium the dyes added again could be decolorized and degraded in 20~30h.

Key words: *Penicillium* sp.; dyes; adsorption; decolorization and degradation

合成染料被广泛用于印染业, 全世界每年合成的染料超过 7×10^5 t, 约有 10% 的合成染料损耗在工业废水中^[1], 一般的生物好氧处理方法虽然对印染废水中的有机物有较好的去除效果, COD 值基本能达到 100mg/L 以下的排放标准, 但对色度的去除往往不够理想^[2], 国外虽已发现青霉菌有降解矿化多聚芳香族化合物的功能^[3], 但尚未见到利用青霉菌处理难降解物的报道, 本试验对青霉菌在染料的吸附和进一步脱色降解中的作用进行了研究, 为进一步利用真菌对染料废水的脱色降解提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

活性染料: 橙 KN-5R(C.I. Reactive Orange 16) 为偶氮型, 艳兰 KN-R(C.I. Reactive Blue 19) 和艳紫 KN-B(C.I. Reactive Violet 22) 为蒽醌型, 取自

苏州某印染厂化验室。

青霉菌菌株 G-1(*Penicillium* sp. B, ATCC 74414), 取自美国模式菌种保藏中心。

液体培养采用 PDA 和 SHK 培养基。SHK(g/L): KCl 1.50g, CaCl₂ 0.15g, KNO₃ 2.50g, MgSO₄ · 7H₂O 0.40g, NH₄H₂PO₄ 0.30g, FeSO₄ · 7H₂O 15mg, Na₂EDTA 0.02g, 硫胺素 5mg, 有机溶液 50mL, 无机溶液 5mL, 蔗糖 30g, pH 值 5.8。

1.2 吸附实验方法

以孢子悬液接种 50mL 培养基, 在 29℃ 下 150r/min 振荡培养 5d, 部分培养物 121℃ 灭菌 20min, 过滤收集死、活菌丝球, 同时取一部分菌丝球 80℃ 烘干至恒重, 计算干湿比。取一定量湿菌球加入到 50mL 不同浓度的染料水溶液中, 振荡培养, 不同时间取染料水溶液, 用分光光度法测定 3 种染料在可见光区的最大吸收波长(橙 KN-5R

收稿日期: 2001-01-31

为 493nm, 艳兰 KN-R 为 593.5nm, 艳紫 KN-B 为 562.5nm) 的吸光度, 计算染料水溶液中染料的去除率及菌丝对染料的吸附量。

1.3 吸附染料的脱色降解

吸附 24h 后过滤收集菌丝球, 放回原培养基中静置培养, 观察被吸附染料的脱色降解情况, 待菌丝球上的染料完全脱色后, 取培养体系的胞外液经 3000r/min 离心 15min 得上清液, 平均分成 3 份(以下称 1 号体系), 将 3 种染料分别加入 1 号体系至每份 100mg/L; 另取一定量培养体系的湿菌球和胞外培养液, 平均分成 3 份(以下称 2 号体系), 染料添加方法同 1 号体系。测定不同时间下上述培养溶液的吸光度, 并采用日立 U-3000 分光光度计扫描染料吸收光谱变化情况。

2 结果与分析

2.1 青霉菌对染料水溶液中染料的去除

PDA 和 SHK 培养基中培养的青霉菌活菌丝与经加热处理的死菌丝分别在 100mg/L 的 3 种染料水溶液中表现出不同的吸附能力, 由图 1, 图 2 可以看出, 采用不同培养基培养的菌体对染料溶液中染料的去除表现出较大的差异, PDA 培养基中培养的菌丝使 3 种染料水溶液中染料浓度下降 19~0mg/L, 去除率达 81%~100%, 而 SHK 培养基中培养的菌丝仅使染料浓度下降 74~20mg/L, 去除率为 26%~80%。同一种培养基中培养的菌体, 活菌比死菌吸附能力略强。同一处理的菌丝球对艳紫 KN-B 和艳兰 KN-R 的吸附量大于橙 KN-5R, 说明染料结构对菌丝的吸附能力有一定的影响。

取一定量 PDA 和 SHK 中培养的活菌丝在 100~2400mg/L 不同初始浓度的染料溶液中吸附 24h, 测定不同菌丝对 3 种染料的吸附等温线(图 3)。从图 3 可以看出, 菌丝对染料的吸附量(Q)与平衡浓度(C_f)间的关系符合 Langmuir 吸附模型^[4], 即 $Q = Q_{\max} C_f / (K + C_f)$ 。

根据 Langmuir 模型, 利用回归方法计算上述 2 种菌丝对 3 种染料的最大理论吸附量($Q_{\max}$)和吸附参数(K), 结果见表 1, 从表 1 可以看出, PDA

培养基中培养的菌丝球对橙 KN-5R、艳兰 KN-R 和艳紫 KN-B 的最大理论吸附量分别达 185.2, 169.5, 243.9mg/g 干重, 表现出较强的吸附性。

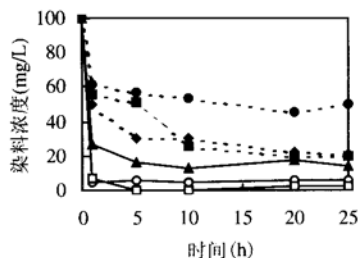


图 1 PDA 和 SHK 培养基中培养的两种植物菌丝对染料溶液中染料的去除

Fig.1 Dye removal in dye solution by living fungal cultured in PDA and SHK

—●—▲—橙 KN-5R —◆—○—艳兰 KN-R —■—□—艳紫 KN-B
—PDA ——— SHK

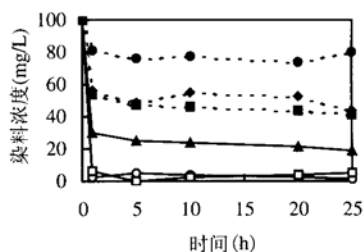


图 2 PDA 和 SHK 培养基中培养的两种植物菌丝对染料溶液中染料的去除

Fig.2 Dye removal in dye solution by dead fungal mycelial cultured in PDA and SHK

—●—▲—橙 KN-5R —◆—□—艳兰 KN-R —■—○—艳紫 KN-B
—PDA ——— SHK

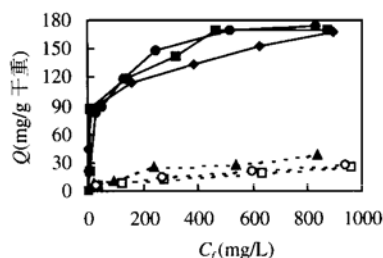


图 3 PDA 和 SHK 培养基中培养的菌丝对染料的等温吸附曲线

Fig.3 Dye adsorption isotherms on fungal mycelia cultured in PDA and SHK

—●—○—艳紫 KN-B —■—▲—橙 KN-5R —◆—□—艳兰 KN-R
—PDA ——— SHK

表 1 菌丝吸附染料的 Langmuir 模型参数
Table 1 Langmuir model parameters of dye adsorption on fungal mycelia

项 目	橙 KN-5R		艳兰 KN-R		艳紫 KN-B	
	PDA	SHK	PDA	SHK	PDA	SHK
$Q_{\max}(\text{mg/g, 干重})$	185.2	23.8	169.5	35.1	243.9	31.7
K	35.2	97.7	66.6	79.1	54.9	109.1

注: $P<0.05$

2.2 吸附染料的脱色降解和脱色酶性质的分析

将在不同染料水溶液中吸附 24h 的菌丝球放回原培养液中,随着时间推移,死菌丝颜色保持不变,染料分子仍保留在菌丝球上,以没有加菌丝的原培养液作为对照,测定原培养液的吸光度,测得不同染料在最大吸收波长处的吸光度为 0,说明菌丝对染料的吸附非常牢固.吸附在活菌丝上的染料于 SHK 中最早在第 4 天、于 PDA 中最早在第 7 天完全脱色,再次向菌球已脱色的培养液中加入 3 种染料中的任何一种(终浓度为 100mg/L),均可在 1d 内完全脱色,重复 6 次结果都一致,可能是因为菌体在脱色降解机制启动后,对底物的降解十分迅速,而且脱色降解酶对底物无专一性.

不同处理的 1 号和 2 号培养体系对再次加入染料后的脱色降解情况见图 4,无菌丝球的 1 号体系对 3 种染料可脱色降解,说明染料的脱色降解中有胞外酶在起作用,但有菌丝球的 2 号体系比无菌丝球的 1 号体系对染料的脱色降解更快,宏观观察 2 号体系中底部的菌球层染料 2h 内出现明显脱色,发白的菌球层至上清液层之间形成由浅到深的颜色梯度,说明染料在菌球表面的脱色降解比上清液中快,这一现象是由于菌丝球周围胞外酶浓度较高,还是细胞表面有其他脱色酶,有待进一步研究.3 种染料的脱色降解速度存在一定差异,艳紫 KN-B、橙 KN-5R 比艳兰 KN-R 快,2 号体系中 20h 脱色降解率达 100%,这可能与染料的分子结构有关.

分别以刚加入染料至 30mg/L 的样品作对照,利用日立 U-3000 分光光度计观察 1 号培养体系对 3 种染料处理 30h 后的吸收光谱的变化,从图 5

可以看出,3 种染料脱色降解前后在 300~ 700nm 的可见光波长范围内最大吸收波长没有发生变化,与黄孢原毛平革菌对艳兰 KN-R 脱色前后的最大吸收波长由 602nm 移至 350nm 不同^[5],说明青霉菌 G-1 对染料脱色降解后没有形成其他有色物质.

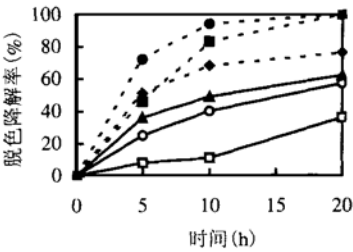


图 4 不同时间、不同培养体系对染料的脱色降解
Fig.4 Decolorization and degradation of dyes in the 1st and the 2nd culture systems

—●—▲—艳紫 KN-B —■—□—橙 KN-5R —◆—□—艳兰 KN-R
—1 号培养体系 ---- 2 号培养体系

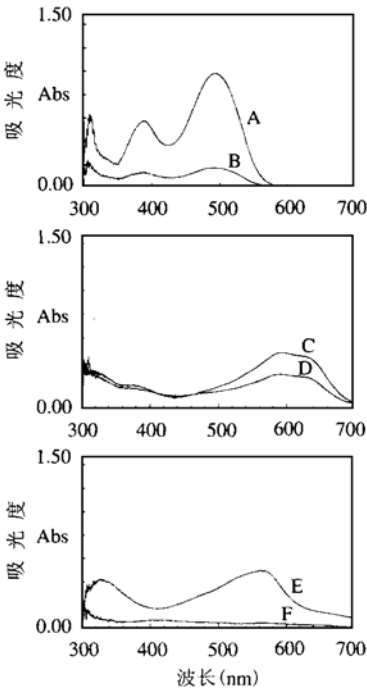


图 5 1 号体系与染料共培养 30h 的吸收光谱
(A、C、E 为对照)
Fig.5 Absorption spectra of the 1st culture system with dye cocultured in 30h (A, C and E are control)
A、B 橙 KN-5R C、D 艳兰 KN-R E、F 艳紫 KN-B

3 结论

3.1 青霉菌 G-1 对 3 种偶氮、蒽醌型染料表现出较强的吸附性,PDA 培养基中培养的菌丝对 3 种染料的吸附量与平衡浓度间的关系,符合 Langmuir 的吸附模型,最大理论吸附量可达 169.5~243.9mg/g 干重.

3.2 吸附在菌丝上的染料可在 4~7d 内逐步脱色降解,已完成脱色的培养体系中的菌丝和胞外培养液对再次加入的 3 种染料均可迅速脱色降解,这说明作用酶对底物无专一性,且有胞外酶在起作用.

3.3 青霉菌是一种较易培养的真菌,它对染料表现出的高吸附性和对底物脱色降解的非专一性为高浓度染料废水中染料的去除和进一步脱色降解提供了新的处理途径.

参考文献:

- [1] Vaidya A A, Datye K V. Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibers [J]. Colourage, 1982,14 (1):3-10.
- [2] 贾省芬,刘志培. 厌氧—好氧投菌法处理印染废水 [J]. 环境科学,1992,13(5):20-24.
- [3] Sudarat Boonchan, Margaret L Britz, Grant A Stanley. Degradation and mineralization of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by defined fungal-bacterial cocultures [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(3):1007-1019.
- [4] M A 安德森,A J 鲁宾. 刘莲生. 水溶液的吸附化学 [M]. 张正斌译. 北京:科学出版社,1989.275-307.
- [5] 李慧蓉,李华兵,李文琼,等. 黄孢原毛平革菌对 6 种染料的脱色降解 [J]. 环境科学研究,1999,12(3):14-17.

作者简介: 李蒙英(1963-),女,江苏昆山人,苏州大学生物系讲师,主要从事环境微生物的教学和研究工作.发表论文 10 余篇.